

I. Ueber die Fortpflanzung der Wärme in den Metallen; von G. Wiedemann.

1. Leitungsfähigkeit des Zinks.

Durch eine von mir in Gemeinschaft mit dem Hrn. Dr. Franz angestellte Untersuchung wurde das Resultat gewonnen, daß die Werthe der relativen Leitungsfähigkeiten verschiedener Metalle für Wärme und Elektrizität einander sehr nahe stehen ¹⁾

Mit demselben Apparat, welcher auch schon zu den früheren Versuchen diente, habe ich neulich noch die Bestimmung der Wärmeleitungsfähigkeit des Zinks unternommen.

Es wurde ein Zinkdraht von 4^{mm},4 Dicke angewendet; seine Oberfläche war sorgfältig gereinigt, aber nicht versilbert. Der Draht wurde im luftgefüllten Raume untersucht. — Die Temperaturen desselben an Punkten, welche von der wärmsten Stelle (dem Nullpunkte) bis zu dem kältesten Theil des Drahts in Abständen von je zwei Zoll auf einander folgten, ergaben sich in Angaben des Spiegelgalvanometers, welches im Bericht über die erwähnte Untersuchung beschrieben ist, wie folgt:

x.	I.		II.		III.	
	t.	q.	t.	q.	t.	q.
0	205		160,5		129,5	
2	115,5	2,361	90	2,355	75	2,319
4	67,7	2,301	51,5	2,340	44,25	2,317
6	40,25	2,303	30,5	2,311	27,6	
8	25		19	2,290	—	
10	—		13			
	2,39	2,322		2,324		2,318

1) Pogg. Ann. Bd. LXXXIX, S. 497.

In dieser Tabelle sind unter x die Abstände der einzelnen Punkte der Stange, an denen die Temperaturen beobachtet wurden, vom Nullpunkte an, unter t die entsprechenden Ausschläge des Spiegels am Galvanometer bei Anlegen des die Temperatur messenden Thermoelementes an jene Punkte der Stange, unter q die Quotienten verzeichnet, welche man erhält, wenn man mit der neben dem entsprechenden q stehenden Temperatur t in die Summe der darüber und darunter stehenden Temperatur dividirt.

Setzt man die bei jeder Reihe beobachtete höchste Temperatur gleich 100, so ergeben sich die übrigen Temperaturen folgendermaßen:

x .	I. t .	II. t .	III. t .	Mittel
0	100	100	100	100
2	56,3	56,7	57,9	57
4	33,0	32,1	34,2	33,1
6	19,6	19,0	21,3	20
8	12,2	11,8	—	12
10	—	7,2	—	7,2

Aus dem mittleren Werth der Quotienten $q = 2,321$ berechnet sich die relative Leitungsfähigkeit der Zinkstange zu

20,3

wenn die Leitungsfähigkeit einer gleich dicken Silberstange gleich 100 gesetzt wird. Reducirt man die in der ersten Tabelle verzeichneten Ausschläge des Spiegels am Galvanometer auf wirkliche Temperaturüberschüsse der einzelnen Punkte der Stange über die umgebende Luft, so ergibt sich die relative Leitungsfähigkeit des Zinks gegen die des Silbers = 100 zu

19,0.

Die Leitungsfähigkeit des Zinks für Elektricität ist von Becquerel (Silber = 100) zu 24 gefunden. Es nimmt demnach auch das Zink in der Reihe der Metalle sowohl in Bezug auf seine Leitungsfähigkeit für Wärme wie für Elektricität nahezu dieselbe Stelle ein.

2. Uebergang der Wärme von einem Metall zum andern.

An die Betrachtung der relativen Leitungsfähigkeiten der verschiedenen Metalle für Wärme schließt sich die Frage an, welche Vorgänge beim Uebergang der Wärme von einem Metall in ein anderes statthaben.

Aufser den alten Versuchen von Fourir ¹⁾ mit Hülfe des Contactthermometers, welche indeß durchaus keine sicheren Schlüsse zulassen, ist diese Frage schon früher von Hrn. Despretz ²⁾, neuerdings von Hrn. Ångström ³⁾ in der Kürze behandelt.

Hr. Despretz preßte einen Kupfer und einen Zinnstab mit ihren Querschnitten an einander, und erwärmte sodann das Ende des auf diese Weise mit dem Zinnstab verbundenen Kupferstabes. Aus den an verschiedenen Stellen der Stäbe durch eingesenkte Thermometer beobachtete Temperaturen berechnete Hr. Despretz die Temperaturen der Stäbe an ihrer Berührungsstelle, und fand den Kupferstab dort um $1^{\circ},47$ C. wärmer, als den Zinnstab. Wurde zwischen die Stäbe ein Blatt Papier gepreßt, so stieg die Differenz auf $5^{\circ},5$ C. Hieraus schließt Hr. Despretz, daß die Wärme bei ihrem Uebergange aus einem Metall in ein anderes einen Widerstand erleide. Aufser den erwähnten Zahlen sind in der Abhandlung des Hrn. Despretz gar keine weiteren Zahlenwerthe angegeben, welche über den ganzen Gang der Versuche eine Uebersicht gestatteten.

Auch Hr. Ångström hat nur einen vereinzelt Versuch angestellt. Er erhitzte einen aus Blei-Kupfer-Zinn zusammengesetzten Stab an dem einen oder anderen Ende und beobachtete seine Temperaturen an verschiedenen Stellen durch eingesenkte Thermometer. Bestimmte Hr. Ångström das Verhältniß der Temperaturen zweier Stellen des Stabes, welche zu beiden Seiten eines Berührungspunktes der in ihm vereinten Metallstäbe liegen, so war dasselbe größer, wenn die Wärme vom schlechteren zum

1) Pogg. Ann. Bd. XIII. S. 327.

2) Ebend. Bd. XLVI. S. 484.

3) Ebend. Bd. LXXXVIII. S. 165.

besseren Leiter ging, als umgekehrt. Jedenfalls ist diese letztere Art des Versuches viel zu verwickelt, um wirklich daraus über die verschiedene Leichtigkeit des Uebergangs der Wärme in der einen oder anderen Richtung directe Schlüsse ziehen zu können. Dadurch, daß die Stäbe verhältnißmäßig kurz sind, und daher die in gleichweit von einander entfernten Punkten beobachteten Temperaturen in keinem Stab sich einer geometrischen Reihe anschließen, ist auch die mathematische Betrachtung des Gegenstandes nicht ganz einfach.

Auch die Versuche des Hrn. Gore geben über das Fortschreiten der Wärme von einem Metall zum andern keine sicheren Resultate.

Die folgenden Versuche sollten dazu dienen, den in Frage gestellten Punkt zu erledigen und zu erforschen, ob wirklich die Wärme beim Uebergang einen Widerstand erleide.

Zuerst wurde hierzu derselbe Apparat benutzt, welcher zur Bestimmung der relativen Wärmeleitungsfähigkeit der Metalle construirt worden war. Je zwei Metallstangen von 5^{mm} Dicke, deren Leitungsfähigkeit früher bestimmt war, wurden halb durchgeschnitten, mit ihren Querschnitten genau auf einander gepaßt und durch eine äußerst dünne Schicht Loth sorgfältigst mit einander verbunden. Die so verbundenen Stangen wurden in den Apparat eingelegt und erwärmt. Die Versuche wurden im luftgefüllten Raum angestellt und die Temperatur der Stangen durch das Anlegen eines Thermoelementes, genau wie bei den früheren Beobachtungen in Abständen von je 2 Zoll abgelesen, wobei stets vom kälteren zum wärmeren Theil der Stangen vorgeschritten wurde. In einer zweiten Beobachtungsreihe wurden nach einiger Zeit noch die Temperaturen an den Stellen der Stangen bestimmt, welche in der Mitte der zuerst auf ihre Temperatur untersuchten Punkte lagen. Durch wiederholte Beobachtungen erhielt man so die Temperatur der einzelnen Stangen von Zoll zu Zoll.

Von den mannichfachen in dieser Weise ausgeführten

Bestimmungen will ich nur einige Wenige auslesen. In der folgenden Tabelle sind unter x die Abstände der einzelnen Punkte der Stangen von der Löthstelle als Nullpunkt, unter t die entsprechenden Temperaturen in Graden des Spiegelgalvanometers aufgeführt. Dabei sind die Punkte der wärmeren, in der Ueberschrift zuerst genannten Stange mit $+$, die der kälteren mit $-$ bezeichnet.

x .	Kupfer - Neu- silber t .	Kupfer - Ei- sen t .	Silber - Ei- sen t .	Kupfer - Kup- fer t .	Messing - Sil- ber t .
+ 4	130,75	155	154,5	146	—
+ 3	117	140,5	140,75	124	138
+ 2	108,5	129	131,5	110,7	102
+ 1	103	118,2	124,75	97	71,1
0				87,5	
- 1	52,75	71,5	78,25	77,5	39,5
- 2	31,75	52,5	55,6	67	35
- 3	19,75	37,5	40,5	59,5	31
- 4	11,75	27,5	28,8	49,2	27
- 5	8,25	20	20	—	23,8
- 6	—	15	15,1	—	—
- 7	—	11,5	10,75	—	—

An der Löthstelle selbst ändert sich bei geringer Verschiebung des Thermoelementes (mit Ausnahme der zwei zuletzt genannten Stangen) der Ausschlag am Galvanometer sehr bedeutend.

Bei allen Reihen schliessen sich die Temperaturen der kälteren Stangen nahe einer geometrischen Reihe an, die Stangen können also als unendlich lang betrachtet werden.

Wenn die Wärme aus einer Metallstange in eine zweite gleich dicke unendlich lange Stange überströmt, so müssen an der Berührungsstelle beide Stangen einen Temperaturunterschied zeigen, wenn die Wärme einen Uebergangswiderstand erleidet ¹⁾.

1) Man vergleiche Poisson, *théorie mathématique de la chaleur*. — Bezeichnen y und y_1 die Temperaturen der wärmeren und kälteren Stange an ihrer Berührungsstelle, und ist r eine für verschiedene Me-

Berechnet man die Temperatur y_1 der kälteren Stange an der Löthstelle, indem man den unter — 1 verzeichneten Werth t mit dem mittlern Quotienten der geometrischen Reihe multiplicirt, welche die Temperaturen der kälteren Stangen bilden, setzt denselben gleich 100 und bestimmt danach die übrigen Temperaturen der Stangen, so kann man durch möglichst genaue Zeichnung der der wärmeren Stange entsprechenden Wärmecurve den zu dem Werth $y_1 = 100$ gehörigen Werth y der Temperatur der wärmeren Stange an der Löthstelle finden.

Dann ergibt sich als Mittel der vorliegenden und anderen Versuchsreihen:

	y_1	y
Silber - Eisen	100	111,5
Kupfer - Neusilber	100	115
Kupfer - Eisen	100	107,5
Kupfer - Kupfer	100	100
Messing - Silber	100	99.

Hiernach wäre nur beim Uebergang der Wärme aus einem besser in ein schlechter leitendes Metall eine Temperaturdifferenz vorhanden und ein Uebergangswiderstand bemerkbar. Es zeigte sich ein solcher aber nicht beim Uebergang der Wärme vom schlechter zum besser leitenden Metall, ebenso wenig, wie beim Uebergang durch die Löthstelle zweier Metallstangen aus gleichem Material.

Diese Widersprüche in den Resultaten ließen einen Mangel in der Beobachtungsmethode vermuthen.

Wird das Thermoelement an gleich warme Punkte zweier verschieden gut leitenden erwärmten Stangen gelegt, so theilt sich zunächst die Wärme des berührten Punktes dem

talle verschiedene Constante des Uebergangswiderstandes, so strömt in der Zeiteinheit durch die Berührungsstelle die Wärmemenge

$$w = \frac{1}{r}(y - y_1).$$

Ist die Temperaturdifferenz $y - y_1 = 0$, so muß auch die Constante des Uebergangswiderstandes $r = 0$ seyn, weil sonst die durch die Löthstelle hindurchgehende Wärmemenge $w = 0$ wäre.

Thermoelement mit. Abgesehen von der Differenz, welche hiebei durch die Verschiedenheit der specifischen Wärmen beider Stangen entsteht, wird nach dem durch das Anlegen des Elementes erkälteten Berührungspunkt in der besser leitenden Stange von allen Seiten schneller und mehr Wärme zuströmen wie in der schlechter leitenden. Die erstere Stange wird daher verhältnißmäßig wärmer erscheinen. Dieser Fehler kann die in der obigen Tabelle verzeichneten Temperaturdifferenzen an der Löthstelle bedingen, welche auch um so mehr hervortreten, je größer der Unterschied der Leitungsfähigkeiten der aneinander gelötheten Stangen ist. Sie zeigen sich um so mehr, je heißer die Löthstelle überhaupt wird, weshalb sie beim Uebergang der Wärme aus den schlechter in die besser leitenden Stangen, wo eigentlich die letzteren an der Löthstelle *wärmer* erscheinen müßten, als die ersteren, kaum hervortreten.

Auf die Bestimmung der relativen Leitungsfähigkeiten der Stangen selbst, und auf die früher hiezu angestellten Beobachtungen kann indess der Fehler keinen störenden Einfluß ausüben, da bei der Voraussetzung, daß die Leitungsfähigkeiten der Stangen bei den verschiedenen Temperaturen nicht variiren, stets die beim Anlegen des Thermoelements erzeugte Aenderung der Temperaturen der einzelnen Punkte derselben Stange proportional jenen Temperaturen selbst seyn muß. Daher bleibt das bei der Berechnung der relativen Leitungsfähigkeiten allein maßgebende *relative* Verhältniß der an den verschiedenen Stellen der Stange beobachteten Temperaturen ungeändert.

Um in Betreff des Uebergangs der Wärme zuverlässigere Resultate zu erhalten, war es nöthig, den Wärmeverlust der Stangen beim Anlegen des Thermoelementes möglichst klein zu machen. Es wurde deshalb die folgende Anordnung der Versuche gewählt.

Aus verschiedenen Metallen wurden 13^{mm},2 dicke und 157^{mm} lange runde Stäbe gedreht und diese auf einer Seite genau eben geschliffen. Ebenso wurde ein gleichfalls 13^{mm},2

dicker aber 666^{mm} langer Eisenstab und ein eben solcher Kupferstab, auch ein gleich dicker, 265^{mm} langer Wismuthstab am einen Ende plangeschliffen. — Die ersten kürzeren Stäbe wurden mit einem der drei letztgenannten Stäbe mit ihren ebenen Flächen in einem Holzgestell frei schwebend vermittelt einer Schraube stark aneinander gepresst. In 2^{mm},1 Abstand von der Berührungsstelle und von da ab in Abständen von je 21^{mm},4 waren Löcher von 0^{mm},9 Weite und 8^{mm} Tiefe gebohrt. Diese Löcher wurden mit Oel gefüllt. Auf das Ende der kürzeren Stäbe war eine Hülse von Blech geschoben, durch welche längere Zeit Dämpfe von kochendem Wasser geleitet wurden. Ein Schirm schützte den übrigen Apparat vor den Strahlen der Wärme. Ausserdem war der Apparat in einen von Wasser umgebenen Blechkasten gesetzt, so dafs auch an den Seiten während des Versuchs die Wärmeabgabe möglichst gleichförmig wurde. Nachdem durch zwei- bis dreistündiges Erwärmen in den verbundenen Stangen constante Wärmevertheilung eingetreten, wurden ihre Temperaturen durch Einsenken eines Thermoelements in die einzelnen Löcher derselben bestimmt. Das Thermoelement war nadelig und bestand aus zwei nahe aneinander liegenden 0^{mm},3 dicken Drähten von Eisen und Neusilber, die nur an einer sehr kleinen Strecke an dem in die Löcher eintauchenden Ende mit einander verlöthet waren. An die hinteren Enden der Drähte des Thermoelementes waren Kupferdrähte angelöthet, welche zu den Windungen des in einer früheren Abhandlung (Poggendorff's Annalen Bd. LXXXIX. S. 504) beschriebenen Spiegelgalvanometers führten. Das ganze Thermoelement bis auf die in die Löcher der Stangen tauchende Spitzen war mit Siegelack in einer Glasröhre eingeschmolzen, welche überdies, um die hinteren Enden des Elementes auf gleichmäfsiger Temperatur zu erhalten, in ein Glasgefafs voll Wasser eingekittet war.

Im Folgenden sind einige der mit diesem Apparat erhaltenen Resultate verzeichnet. Unter x ist dabei die Reihenfolge der einzelnen Löcher der Stangen von dem der Löth-

stelle zunächst liegenden angegeben. Die den wärmeren in der Ueberschrift zuerst genannten Stangen entsprechenden Löcher sind mit +, die den kälteren mit — bezeichnet. Unter t stehen die correspondirenden Temperaturen. Jede Reihe enthält die Mittel mehrerer aufeinander folgender Beobachtungen.

	Kupfer- Wismuth	Zink- Wismuth	Kupfer-Eisen		Zinn-Eisen		Eisen-Eisen.	Eisen-Kupfer.
			I.	II.	I.	II.		
$x.$	$t.$	$t.$	$t.$	$t.$	$t.$	$t.$	$t.$	$t.$
+4	268,7	274,7	246,5	255,5	184,5	196,6	193	185
+3	261,2	252,5	235,7	243,7	155,5	161	158	—
+2	256	236,7	226	234	130	133,6	132	111,3
+1	252	226,7	218	226	107	110	108	81,5
—1	236,0	212	214,5	221	102,5	105	103,2	78,7
—2	120	108	178	181,2	84,5	86,8	85	74,7
—3	58,7	57,5	149,5	153	72	73,8	70,2	71
—4	32,2	33,5	126	130	61	63,5	59	67,5
—5	—	21,2	106	—	51,2	53,1	—	—

Berechnet man aus diesen Zahlenangaben die Temperaturen y und y_1 der Stangen an der Berührungsstelle, so erhält man:

	$y.$	$y_1.$	$y - y_1.$
Kupfer-Wismuth	252	252	0
Zink-Wismuth	226	226	0
Kupfer-Eisen I	217,7	217,5	0,2
„ „ II	225,5	225	0,5
Zinn-Eisen I	105	104,5	0,5
„ „ II	108	107,1	0,9
Eisen-Eisen	105,5	105,1	0,4
Eisen-Kupfer	79,2	79,2	0

Die Differenz der Temperaturen der aneinander gelegten Stangen an der Berührungsstelle ist also sehr gering, sie ist bei zwei Stangen von verschiedenem Metall, mögen sie nun die Wärme in der Richtung vom besser leitenden zum schlechter leitenden Medium oder umgekehrt fortführen,

nicht größer, als bei Anwendung von zwei Stangen aus demselben Metall (Eisen-Eisen).

Demnach ist ein Uebergangswiderstand für die Wärme an der Berührungstelle der Metallstäbe innerhalb der Gränzen der vorliegenden Beobachtungen nicht nachzuweisen¹⁾.

Berühren sich die aneinander gelegten Stangen nicht vollständig, so tritt dann an der Berührungsstelle ein Temperaturabfall ein. Dasselbe geschieht, wenn die Stangen durch eine dünne Schicht eines schlechten Leiters voneinander getrennt sind.

Versuche, die in dieser Weise angestellt wurden, ergaben die folgenden Beobachtungs-Reihen:

x.	I. Zink-Eisen, nicht gut an einander ge- schliffen. t.	II. Eisen-Kupfer, nicht gut an einander ge- schliffen. t.	III. Kupfer-Eisen, durch ein dün- nes Blatt Papier getrennt t.	IV. Zink-Wismuth, durch ein dün- nes Blatt Papier getrennt. t.
+ 4	174,5	155,5	262	267
+ 3	153,5	125	253,7	245
+ 2	133,7	97	246	230
+ 1	125	71,7	239	220
— 1	120	65,5	189,2	197
— 2	99,7	61,5	157,2	100
— 3	87,7	58	132,5	52
— 4	71,5	55,1	113	29
— 5	61	—	95,2	18

Bei Berechnung der den Berührungsstellen entsprechenden Temperaturen y und y_1 der wärmeren und kälteren Stange ergibt sich:

- 1) Zu einer genauen Berechnung der relativen Leitungsfähigkeiten der verschiedenen Metalle würden die vorliegenden Zahlen nicht gut geeignet seyn, da die Quotienten q der Summe der Temperaturen zweier Punkte dividirt durch die Temperatur des mittleren Punktes zu wenig von 2 abweichen, daher ein sehr geringer Beobachtungsfehler schon bedeutende Aenderungen der berechneten Resultate hervorruft.

	y	y_1	$y - y_1$
Zink - Eisen (nicht gut aneinander geschliffen)	123,5	122,2	1,3
Eisen - Kupfer (desgl.)	68,4	66,1	2,3
Kupfer - Eisen (durch Papier getrennt)	238,5	192,5	46
Zink - Wismuth (desgl.)	219	211	8

Aus diesen Differenzen ist indessen nicht ein Uebergangswiderstand der Wärme zu folgern. Wenn an der Berührungsstelle die Leitungsfähigkeit der verbundenen Stangen, wie in den vorliegenden Versuchen durch mangelhafte Berührung oder Einschaltung von Papier stark vermindert wird, so tritt schon dadurch ein sehr starker Abfall der Temperatur an jenen Stellen hervor, durch welchen leicht die Differenz der Temperaturen der zwei Stangen an der Berührungsstelle erklärt werden kann.

II. Ueber die Ausbildung der Krystalle; von Frankenheim.

Bei aller Sorgfalt, welche man auf die Bestimmung der einzelnen Flächen und Combinationen zu wenden pflegt, ist die Ausbildung im Ganzen, d. h. das Gesetz, von welchem die Gesammtheit der vorkommenden Flächen, namentlich der durch Spaltbarkeit oder Ausdehnung ausgezeichneten, abhängt, bis jetzt nur wenig berücksichtigt worden. Man weiß zwar, daß, wenn die Grundform passend gewählt ist, die Coëfficienten aller Flächen rationale und in der Regel auch kleine, einzifferige Zahlen sind; daß ferner viele der vorkommenden Flächen parallele Durchschnitte haben oder in eine Zone fallen. Aber innerhalb dieser Gränzen bleibt der Ausbildung noch ein großer Spielraum offen, und sie erscheint auch in allen Beschreibungen als eine von der Gestalt der Grundform unabhängige Eigenschaft.

Man kennt Krystall-Species von sehr ungleicher Ausbildung, deren Grund-Verhältnisse nahe übereinstimmen, und andererseits haben ausgezeichnete Krystallographen es als eine Merkwürdigkeit hervorgehoben, wenn zuweilen Krystalle von verschiedenen Grundformen eine ähnliche Ausbildung hatten.

Es ist die Ursache dieser scheinbaren Unabhängigkeit der Ausbildung von der Grundform, die ich hier näher betrachten will.

Die Anzahl der zu solchen Untersuchungen geeigneten Krystall-Species ist jedoch im Verhältniß zu den überhaupt bekannten nur klein. In der Regel kommen fast bloß die nirgends fehlenden Flächen mit den Coëfficienten 0 oder ∞ und 1 vor, und nur in einigen unter sehr mannigfaltigen Umständen gebildeten Mineralien und wenigen Kunst-Producten ist die Anzahl der beobachteten Formen größer. Aber hier läßt die Beobachtung sehr vieles zu wünschen übrig.

Viele der von den Mineralogen, sogar von geübten Beobachtern, wie Levy, angegebenen Flächen, besonders solchen, deren Lage ganz oder größtentheils durch Winkel-Messung, nicht durch Zonen bestimmt ist, sind unsicher, oder wie die Wiederholung der Beobachtung an denselben oder ähnlichen Exemplaren gezeigt hat, bekanntlich falsch. Man kann keine Fläche für zuverlässig bestimmt halten, die in gestreiften, drusigen oder gekrümmten Zonen vorkommt. Bei vielen Flächen, die dem bloßen Auge glatt und selbst glänzend erscheinen, reicht oft eine mäßige Vergrößerung hin, um sie als ein Aggregat kleiner, oft mehreren Individuen angehöriger Flächen zu erkennen. Man würde eine Kante nicht selten sogar bei starker Vergrößerung für regelmäsig halten, wenn sie nicht vor unseren Augen durch eine theilweise Auflösung des Krystalls gebildet wäre. Wer an die Beobachtung von Krystallen unter dem Mikroskope gewöhnt ist, wird das Daseyn vieler von den Mineralogen als selten bezeichneter Flächen bezweifeln müssen.

Dafs viele der in den Verzeichnissen aufgeführten Flächen blofs auf einer falschen Reduction krystallographischer Zeichen oder gar nur auf Schreib- oder Druckfehlern beruhen, ist bekannt und bei der grofsen Unvollkommenheit einiger Bezeichnungsweisen leicht erklärlich. Andere Flächen waren zwar richtig beobachtet; sie gehörten aber nicht einem Individuum, sondern zwei oder mehreren zwillingsartig verwachsenen an. Hin und wieder mag auch der Wunsch etwas neues zu entdecken auf die Kritik bei der Aufnahme neuer Krystallformen nachtheilig eingewirkt haben.

Wenn man also auch keinesweges alle von einzelnen Beobachtern angegebenen Flächen für zuverlässig halten darf und man z. B. von den 140 Flächen des Kalkspaths einen grofsen Theil wird streichen müssen, so bleibt immer noch eine Anzahl gut ausgebildeter Krystallarten übrig, bei denen sich eine zur Untersuchung hinlängliche Anzahl gut bestimmter Flächen vorfindet.

Um eine Fläche zu bezeichnen bediene ich mich, wie in älteren Abhandlungen, der Methode der Normalen, deren Coordinaten nach drei senkrecht oder schief geneigten Axen bestimmt werden. Von einer Fläche, die Weifs oder G. Rose ($\alpha\alpha:\beta\beta:\gamma\gamma$) bezeichnen, wird die Normale das Zeichen pqr erlangen, wenn $p = \frac{1}{\alpha}$; $q = \frac{1}{\beta}$; $r = \frac{1}{\gamma}$ ist oder $p\bar{q}\bar{r}$, wenn die Coëfficienten von q und r negativ sind. Ich werde, wo eine Verwechselung nicht zu fürchten ist, durch pqr sowohl die Normale als die Fläche bezeichnen.

Die Lage der Axen und das Verhältnifs ihrer Dimensionen ist zwar bei der Anwendung der Methode der Normalen verschieden von derjenigen, welche man bei Flächen anwenden mufs; dieses übt aber keinen Einflufs auf die Gröfse der Coëfficienten aus. Auch ist die Reduction sehr leicht.

Diese Methode besitzt zugleich mit der Weifs'schen

den Vorzug, daß man jede einzelne Fläche, und wäre es die eines 48-Flächners, von jeder anderen ihr ganz symmetrisch gelegenen mit Leichtigkeit unterscheiden kann. Die Unmöglichkeit dieses auf eine bequeme und bestimmte Weise bei der Anwendung irgend einer anderen üblichen krystallographischen Bezeichnungs-Weise zu erreichen, hat unzählige Fehler bei der Angabe der Winkel der pyramidalen und sogar der prismatischen Formen und bei der Auffassung der Hemiëdrien hervorgebracht.

Die Ursache, welche uns bewogen hat, statt der älteren Methode von Weiss, die fast allen Anforderungen, welche man stellen kann, vollständig genügt und überdies den Vorzug einer grösseren Anschaulichkeit besitzt, dennoch die der Normalen anzuwenden, wird sich aus dem Folgenden ergeben.

Die ersten Beispiele für die Ausbildung werde ich aus dem triklinischen Systeme nehmen, wo man bei der Wahl der Grundform und des Grund-Verhältnisses an keine Hypothese über die Symmetrie gebunden ist und sich daher ausschliesslich von der Lage der Flächen selbst kann leiten lassen.

Von den Krystallen dieser Klasse hat der *Feldspath* die reichste Ausbildung, welche auch bei allen Unterarten desselben, dem Orthoklas, Albit, Anorthit u. s. w., ungeachtet beträchtlicher Winkel-Unterschiede, ganz dieselbe ist. Ich stelle die sämmtlichen von G. Rose am *Albit* und *Anorthit*, deren triklipsche Form keinem Zweifel unterworfen ist, beobachteten Flächen zusammen und gehe von den bekannten Hauptflächen *P*, *M*, *T* aus, der Normalwinkel von *PT* spitz, von *MT* stumpf genommen. Der Normalwinkel *PM*, der beim Orthoklas nahe rechtwinklich ist, ist unter jener Voraussetzung, wenn die Angaben richtig sind, bei dem Anorthit grösser, bei dem Albit kleiner als ein Rechter.

100 P , 010 M , 001 T ;

011 l , 011 z , 021 f , 012 k ;

101 s , 101 m , 201 g , 102 u , 110 n ; 110 e ;

111 s' , 111 m' , 112 y , 112 t ,

212 x , 122 u' , 132 v , 312 q .

Außerdem scheinen nach Kupffer's Beobachtungen am Orthoklas noch 102 und 310 vorzukommen und einige andere, die sich aber nicht mit Sicherheit bestimmen lassen, weil der Feldspath von ihm monoklinisch aufgefasst ist.

$PMTl$ fehlen selten. $sznxy$ sind ebenfalls häufig. Die übrigen, namentlich v und q , bei denen der Coëfficient 3 vorkommt, sind selten. Flächen, in deren Normalen ein noch höherer Coëfficient vorkommt, sind bis jetzt noch nicht mit Sicherheit beobachtet.

PMT sind bekanntlich die Richtungen, denen die leichteste Spaltbarkeit entspricht.

In einer anderen ebenfalls gut ausgebildeten Krystallart dieser Klasse, nämlich in dem *salpetersauren Quecksilber-Oxydul*, $Hg^s N^s H^2$, ist die Reihe der Flächen fast noch regelmässiger wie im Feldspath. Wenn man von den Marignac'schen Flächen PLT ausgeht, wobei die Normalwinkel von PL $81^\circ 28'$; PT $110^\circ 58'$; LT $103^\circ 29'$ sind, so ist die Reihe der beobachteten Flächen ¹⁾

100 010 001; 011 011 012 013

101 101 201 201 102 301 203; 110 110 120.

Vorherrschend sind 100 010 001 011 012 101; die übrigen sind klein und selten.

Von den übrigen 33 bis 35 triklinischen Krystall-Species ist nur bei vier eine grössere Anzahl als 10 Flächen mit ihren parallelen beobachtet. Bei jenen kommt niemals eine Fläche mit einem Coëfficienten über 2 vor. Bei dem Axinit, Kupfer-Vitriol und vierfach oxalsauren Kali, wo

1) Einige der hier genannten Flächen, die Marignac nicht anführt, habe ich beobachtet.

etwa 16 Flächen, und bei dem unterschwefligsauren Kalk, wo ihrer 23 sind, kommt auch der Coëfficient 3 vor, aber nur bei sehr untergeordneten Flächen, und ein Coëfficient, der gröfser als 3 wäre, kommt bei einer passenden Wahl der Grundform in keinem einzigen Krystalle dieser Klasse vor.

Wo Spaltungs- oder Absonderungs-Flächen beobachtet werden können, gehören sie immer den ersten Gliedern der Reihe an. Jene sind gewöhnlich 100 010 001; auch 110, wenn zugleich Spaltungs-Richtungen nach 100 und 010 beobachtet werden. Die triklinischen Krystalle unterscheiden sich daher wohl in den Dimensionen und Winkeln der Grundformen und in der Anzahl der an den Individuen beobachteten Flächen. Aber die Art der Flächen d. h. die Ausbildung ist bei allen übereinstimmend, sobald man die Grundform so wählt, dafs das Zeichen der Hauptflächen blofs die Coëfficienten 0 und 1 enthalten.

Von keinem Körper sind so viele Krystallformen bekannt, wie vom *Kalkspath*. Zippe zählt in seiner 1851 erschienenen Monographie desselben 138 verschiedene Flächenarten auf, die sich zu vielen hundert Gestalten gruppiren. Unter diesen sind freilich mehrere sehr unzuverlässig. Bei einigen sind Beschreibung, Zeichnung und die krystallographische Formel im Widerspruch. Andere liegen in einer gestreiften oder gekrümmten Zone. Indessen bleibt auch nach Abzug dieser unsicheren Formen die Mannigfaltigkeit derselben grofs genug, um das Gesetzmäfsige, welches die Ausbildung ungeachtet aller Zufälligkeit im Einzelnen haben mufs, nachzuweisen, wenn dieses überhaupt möglich ist.

Betrachtet man jedoch die Reihenfolge der Flächen nach der Häufigkeit ihres Vorkommens und ihrer Ausdehnung nach irgend einer der in Deutschland bisher üblichen Terminologien, so scheint die Auswahl der herrschenden Flächen ganz zufällig zu seyn.

R ist häufig, während $\frac{1}{2}R$ $2R$ $3R$ selten oder gar nicht vorkommen und erst $4R$ wieder häufiger auftritt. — $2R$

und $-\frac{1}{2}R$ gehören zu den gewöhnlichsten, dagegen $-R$ zu den ungewöhnlichsten Flächen.

Von den Scalenoëdern ist R^3 , nach Naumann's Weise bezeichnet, sehr häufig; ebenso, wenn auch in etwas geringerem Maasse, $-\frac{1}{2}R^3$ und $-(\frac{5}{4}R)^{\frac{7}{4}}$ während $-R^2$ und $-R^4$ sehr selten sind.

Bezieht man dagegen die Normalen auf die den Spaltungsflächen perpendicularen Axen, so ergibt sich ein ganz anderes Resultat. Um die Reduction dieser Bezeichnungsweise auf die gewöhnlichen zu erleichtern, will ich bemerken, dafs, wenn abc das Zeichen einer Normale oder Fläche ist, abb ein Rhomboëder ist und zwar zweiter Reihe, wenn $\frac{a}{b}$ zwischen $+1$ und -2 liegt; sonst ist es erster Reihe.

Wenn $a+b+c=0$, so ist es ein Prisma. Unter diesen sind die wichtigsten 011 , welches die Seitenkanten aller Rhomboëder, und 211 , welches die Seitenecken derselben abstumpft. 111 ist die Basisfläche, die gerade Abstumpfung der Hauptecke.

Wenn einer der drei Coëfficienten $= \frac{a+b+c}{3}$ ist, so ist abc das Zeichen einer regulär sechsseitigen Pyramide.

Ich werde alle von Zippe angegebenen Formen zusammenstellen, nur diejenigen ausgenommen, welche er selbst und zwar mit vollem Recht als unsicher, ja falsch bezeichnet. Ferner werde ich diejenigen Flächen, welche durch ihre Seltenheit, da sie in der Regel nur an einer einzigen Combination oder gar nur an einem Individuum beobachtet sind, oder durch ihre Rauheit oder Krümmung Zweifel erregen, durch ein Fragezeichen unterscheiden. Diese Flächen nehmen, wenn sich ihre Richtigkeit auch bestätigen sollte, jedenfalls nur eine sehr untergeordnete Stellung in der Entwicklung der Krystallformen ein.

001 011 011̄ 111 111̄

012 012̄ 112 112̄ 112̄ 122 122̄ 122̄

013 013̄? 113̄? 113̄ 113̄ 133̄ 133̄
 023? 023̄ 223̄ 223̄ 233̄ 233̄ 123̄
 014? 114̄ 114̄? 144̄?
 034̄ 334̄ 334̄ 344̄ 124̄? 234̄?
 015̄ 015̄? 115̄? 155̄? 025̄? 225̄? 225̄ 255̄? 255̄?
 035̄? 035̄? 335̄? 355̄ 355̄? 455̄
 135̄? 135̄? 145̄ 145̄? 235̄? 245̄ 345̄?
 016̄? 016̄ 346̄? 056̄? 556̄?
 017̄? 027̄? 227̄? 037̄? 337̄? 047̄? 447̄?
 557̄? 157̄? 257̄ 357̄ 677̄? 167̄? 267̄?
 188̄? 058̄? 588̄? 778̄? 278̄?
 449̄? 559̄ 559̄? 889̄?
 1 8 10? 5 5 11? 1 7 11? 0 11 13? 2 7 13?
 1 9 15? 0 9 17? 9 9 19? 3 11 21?

Also 96 verschiedene Flächenarten, von denen jedoch 58 sehr selten oder gar nicht vorkommen. Bei mehreren der in Frage gestellten Flächen läßt sich das wahre Zeichen durch die Combinationen, in denen sie vorkommen, fast mit Sicherheit erkennen.

9 9 19, 5 5 11, 559 449 447 sind wohl weiter nichts als gekrümmte 112.

889 778 677 655 und vielleicht auch 455 bloß 111.

Die übrigen 38, unter denen sich 17 Rhomboëder befinden, sind:

001 011 011̄ 111̄ 111̄
 012 012̄ 112̄ 112̄ 112̄ 122̄ 122̄ 122̄
 013̄ 113̄ 113̄ 133̄ 133̄
 023̄ 223̄ 223̄ 233̄ 233̄ 123̄
 114̄ 034̄ 334̄ 334̄ 344̄
 015̄ 355̄ 455̄ 145̄ 245̄
 016̄ 257̄ 357̄ 559̄.

Unter diesen sind die Flächen, deren Coëfficienten Null oder Eins sind, sowohl in der Ausdehnung als in der Häufigkeit des Vorkommens bei Weitem überwiegend, wenn auch nicht gerade jede Fläche mit kleineren Coëfficienten häufiger ist, als eine jede mit gröfseren. Die Zahl *zwei* ist schon seltener als *eins*, und Flächen, deren Coëfficienten gröfser sind als *drei*, gehören zu den Ausnahmen.

Der Kalkspath ist also, wie schon Neumann in Königsberg vor vielen Jahren bemerkt hat, in seiner Ausbildung dem Feldspathe ähnlich. Nur ist bei ihm der Einfluss der Winkel noch deutlicher, indem von jenen 38 Flächen nur drei 211 111 und 122 die stumpfe Ecke der Grundform abstumpfen, die spitzen Ecken dagegen von 25 Flächenarten abgestumpft werden.

Die dem Kalkspathe isomorphen *kohlen-* und *salpetersauren* Salze sind weniger ausgebildet, ihm aber in der Ausbildung gleich. Dasselbe gilt von dem, wenn es nicht hemiëdrisch ist, ihm ganz isomorphen *Rothgiltigers*.

Die übrigen Krystalle dieser Klasse, mit alleiniger Ausnahme des Quarzes und des Zinnobers, von denen ich weiter unten sprechen werde, verhalten sich ebenso, und es findet kein anderer Unterschied in der Ausbildung statt, als dafs da, wo die Grundform ein spitzes Rhomboëder ist, wie im *Eisenglanz*, die Flächen $abo\ abb\ 111$ in der Regel häufiger und ausgedehnter sind, wie $\bar{a}\bar{b}o\ \bar{a}\bar{b}\bar{b}\ 111$, der Habitus also tafelartiger wird. Auch bei den triklinischen Krystallen sind die spitzen Ecken und Kanten gewöhnlich mehr ausgebildet als die stumpfen.

Auch die Hemiëdrie bringt keinen Unterschied hervor. *Phenakit* und *Turmalin* verhalten sich wie Kalkspath und Eisenglanz.

Genau dieselbe Ausbildung wird auch an vielen Krystallen der übrigen krystallographischen Klassen beobachtet. Bestimmt man, wie es fast von allen Krystallographen geschieht, die Lage der Flächen eines *monoklinischen* Krystalls nach den drei Axen, welche auf den Flächen eines geraden

rhomboëdischen Prismas perpendicularär stehen, d. h. eines Parallelepipedes, welches aus den beiden geraden Abstumpfungen eines rhombischen Prismas und einer schiefen Endfläche gebildet wird, so ist die Reihe der Formen beim *Epidot*, *Lazulith*, *Realgar*, *Euklas* und der ihm isomorphen *Zimmtsäure* und vieler anderen Krystall-Species ganz wie im Feldspath oder Kalkspath.

Von *isoklinischen* ¹⁾ oder zwei und zweigliedrigen Krystallen findet sich diese Ausbildung bei dem *salzsauren Baryt*, *Wavellit*, der *Citronensäure*, dem *Liebrit*, *Aeschynit*, dem *Turnerit*, *Wagnerit*, dem *unterschwefligsauren Natron*, dem *dreifach chromsauren Kali*, dem *Chrysolith* und *Chrysoberyll*, dem *Anhydrit* nebst den mit ihm isomorphen *Skorodit* und *Bournonit*. Ferner bei den hemiëdrischen Krystallen des *schwefelsauren Zinks* und *Talks*, dem *Weinstein*, dem *Topas* und dem mit ihm isomorphen *äpfelsauren Kalk* ²⁾, dem *Prehnit* und dem ihm isomorphen *weinsauren Kali-Natron* und anderen sowohl holoëdrischen als hemiëdrischen Krystallen dieser Klasse.

1) Der Ausdruck *isoklinisch* empfiehlt sich dadurch, daß er verstatet die drei optisch zweiaxigen Klassen von Krystallen, die einander auch in anderen physikalischen Eigenschaften nahe stehen, unter der Bezeichnung der *klinischen* zusammen zu fassen.

2) Ich habe dieses Salz vor vielen Jahren gemessen. Die Winkel führen auf das Grund-Verhältniß nach Normalen

$$\log \frac{b}{a} = 0,281, \log \frac{c}{a} = 0,320,$$

was mit dem Resultate der Pasteur'schen Messung so nahe übereinstimmt als es bei der stark gestreiften bloß eine Annäherung zulassender Flächen nur zu erwarten war.

Die von mir beobachteten Flächen sind 100 110 210 101 201; die von Pasteur beobachtete Fläche 111 habe ich nicht gesehen; der Fläche 100 entspricht eine sehr leichte Spaltbarkeit.

Die Hemiëdrie besteht nach meinen in dieser Beziehung von Pasteur abweichenden Beobachtungen darin, daß zwar die Zone *aoc* vollständig ist, aber in der Zone *abo* die beiden Enden ungleichartig ausgebildet sind. An dem einen findet sich 110 110, an dem anderen 210 210, so daß die parallelen fehlen.

Also ganz wie bei dem *Topas*, der dieselbe Spaltbarkeit, dieselbe Hemiëdrie, dieselbe Ausbildung und das logarithmische Grund-Verhältniß 0, 0,2545, 0,2773 hat.

Auch von den *tetragonalen* und *tesseralen* Krystallen zeigt ein Theil dieselbe einfache Ausbildung, sobald man die vorkommenden Formen auf drei perpendiculäre Axen bezieht.

Die Flächen des *Zinnsteins* und des ihm *isomorphen* *Rutils* sind

100, 010 *l*, 011 *g*, 110 *s*, 111 *P*

021, 031, 123 *z*.

Von *tesseralen* Krystallen gehören hierher: Schwefelsilber, Chlornatrium, Bleiglanz und einige andere Species. Man beobachtet an ihnen, von einigen ganz unsicheren abgesehen, die Flächen

100 011 111

021 122 211 311 133 123,

aber die Flächen mit dem Coëfficienten *Drei* sehr selten.

Die Mehrzahl der gut ausgebildeten *tetragonalen* und *tesseralen* Krystalle hat jedoch eine abweichende Ausbildung, welche im Gegensatz zu der bisher betrachteten die *anormale* genannt werden kann. Der Charakter der *normalen* Ausbildung besteht darin, daß die Flächen mit dem Coëfficienten *Zwei* an Häufigkeit des Vorkommens und an Ausdehnung denen, welche bloß *Eins* enthalten, am nächsten stehen, die *Drei* im Vergleich zur *Zwei* schon selten ist und höhere Coëfficienten als *Drei* zu den seltensten Ausnahmen gehören.

Bei der *anormalen* Ausbildung einer Zone dagegen ist die *Zwei* weit seltener als die *Drei*. Die Flächen sind nicht 110 210 oder 111 211 sondern 110 310, 111 311 und der Unterschied des Vorkommens der Flächen 310 und 311 von 210 und 211 ist so beträchtlich, daß man bei gut ausgebildeten Krystallen niemals in Zweifel bleiben kann, ob die Ausbildung normal oder anormal sey.

Zuweilen ist nur *eine* Zone anormal gebildet, die übrigen normal. Wir wollen aber alle Krystalle, bei denen auch nur *eine* Zone anormal gebildet ist, zu den *anormalen* rechnen.

In der *triklinischen* Klasse giebt es keine anormal ausgebildeten Krystalle.

In der *monoklinischen* sind sie in geringerer Anzahl als die normalen und die Abweichung erstreckt sich nicht auf die nur paarweise vorkommenden Flächen der Zone abc'), welche die Orthodiagonalen und sämtliche Hemidomen enthält. Eine anormale Ausbildung findet sich nur bei den Prismen einer oder mehrerer Zonen; aber hier in einigen der wichtigsten Species.

Der *Augit* hat in der Zone seines Hauptprismas 110 M noch die Nebenflächen 130 f , 310 i ; aber 210 120 kommen gar nicht vor.

Bei der *Hornblende* kommen, wenn 110 das Spaltungs-Prisma ist, 130 und 310 vor; ferner 111 und 311, 111̄ 311̄; aber niemals 120 210 211 211̄.

Im *Titanit* sind beobachtet 110 r , 130 o ; 111 n , 311 u , 112̄ z , 312̄ M , wobei die in einer Zone vorkommenden Flächen das Verhältniß 1:3 haben. Das Verhältniß 1:2 fehlt gänzlich ²⁾.

Wenn man die Ausbildung mit der Cohäsion der Krystalle, so weit diese von der krystallographischen Richtung abhängig ist, vergleicht, namentlich mit der Spaltbarkeit, so ergiebt sich das merkwürdige Resultat, daß die Spaltung, wo sie deutlich beobachtet werden kann, bei den *normal* ausgebildeten Krystallen den drei Flächen 100 010 001 oder zweien derselben parallel ist, dagegen aber den *anor-*

1) In dem monoklinischen Systeme ist 100 (die Klinodiagonalfläche) senkrecht auf allen Flächen der Zone abc und stumpft eine Kante aller verticalen oder geneigten Prismen, deren Formel abc ist, gerade ab.

2) Die Zone abc hat die normale Ausbildung 010 P , 001 y , 011 f , 011̄ v , 021̄ g und dann noch die Fläche x , welche nach G. Rose ($a: \infty b: 9c$) = 025 ist und z bei Rose ($a: \infty b: 27c$) = 0 5 28. z ist nur ein einziges Mal gesehen worden, und sehr unwahrscheinlich; x dagegen ist häufig und ausgedehnt, aber die Winkel stimmen nicht gut. Ist es vielleicht ($a: \infty b: 8c$)? Dann wäre es 012, welches sonst in der Reihe fehlen würde.

mal ausgebildeten den Flächen eines Prismas 110, gewöhnlich mit 001 oder 101 verbunden, so daß die von den Spaltungs-Richtungen abhängige Grundform der normalen Krystalle einem geraden rhomboëdischen Prisma, der anormal gebildeten einem schiefen rhombischen Prisma oder einem rhomboëdischen Octaëder parallel ist.

Es liegt daher die Vermuthung nah, daß die Abweichung in der Ausbildung verschwinden würde, wenn man die Axen, statt sie immer nach 100 010 001 zu legen, wenn die Spaltbarkeit einem Prisma parallel ist, perpendicular auf die Flächen desselben stellt; und dieses ist auch in der That der Fall. Statt der Zeichen 110 110 210 120 310 130 erlangt man für dieselben Formen die Zeichen

$$100 \ 010 \ 3\bar{1}0 \ 310 \ 2\bar{1}0 \ 210,$$

so daß bei den Flächen, die den Coëfficienten *Drei* hatten, jetzt *Zwei* eintritt und die Ausbildung ganz normal wird. Stellt man unter dieser Voraussetzung die Flächen des *Titanits* auf, so ergibt sich:

$$100 \ r, \ 001 \ y, \ 10\bar{1} \ t, \ 10\bar{2} \ l, \ 20\bar{1} \ w, \ 104 \ k$$

$$110 \ P, \ 110 \ q, \ 210 \ o, \ 11\bar{1} \ g, \ 11\bar{1} \ s$$

$$21\bar{1} \ u, \ 11\bar{2} \ f, \ 11\bar{2} \ v, \ 12\bar{2} \ M, \ 21\bar{2} \ i$$

$$115 \ x, \ 11\bar{4} \ \pi.$$

Also mit Ausnahme der seltenen Flächen k und π und der Fläche x kein Coëfficient über *Zwei*. Die Zahl *Drei* fehlt gänzlich.

Ganz dasselbe Resultat ergibt sich auch bei der Umwandlung der Flächen-Zeichen bei dem *Augit* und der *Hornblende*, so daß man von den monoklinischen Krystallen sagen kann, daß die Ausbildung, sobald man die Axen perpendicular auf die durch die Spaltbarkeit bedingte Grundform stellt, bei sämtlichen Krystall-Species *normal* sey.

Unter den *isoklinischen* Krystallen kommt die anormale Bildung häufiger vor. Sie findet sich bei dem *schwefelsauren Silber*, dem *schwefelsauren Kali* und dem damit

isomorphen *unterschwefelsauren Kali*, dem *Dichroit*, *Columbit*, *Grauspiefsglanz* und vielen anderen.

Bei dem *salpetrigsauren Silberoxyd-Kali* sind nach meinen Beobachtungen die Flächen

100 010 001 301 103 110

und das logarithmische Grund-Verhältniß, d. h.

$$\log \frac{b}{a} = 0,3045, \quad \log \frac{c}{a} = 0,6495.$$

Spaltung 100, Vorherrschend 100, bald Tafeln, deren Hauptfläche 100 ist, bald dünne Prismen, deren Seitenflächen in die Zone *aob* fallen.

Alle Flächen vollzählig.

An dem hemiëdrischen *Kieselzinkers* nach Dana

001 011 031 101 301 211 121

nebst mehreren anderen sehr seltenen und auch wahrscheinlich nicht ganz zuverlässigen Flächen;

013 201 501 701 332 411 231 321 341 413

darunter 201 jedenfalls weit seltener als 301. Das logarithmische Grund-Verhältniß

0,1080; 0,3218

genommen.

Das Vorkommen von 211 und 121 und das Fehlen des dem Ansehen nach einfacheren Octaëders 111 ist bei einer gewissen Art anormaler Bildung sehr häufig.

Der *Schwefel* hat

100 010 011 101 110 310

111 311 511 331

211 kommt zwar vor, aber sehr selten, 311 oft.

Auch der *Arragonit* hat in der Zone des Prismas von 59° eine anormale Ausbildung. Indessen sind die Angaben über die bei ihm und den ihm isomorphen Krystallen vorkommenden Flächen beträchtlich abweichend, indem die Beobachtung durch die fast niemals ganz fehlende Zwilling-Bildung sehr erschwert wird.

Im *Baryt* und den ihm isomorphen Salzen kommen zwar viele Nebenflächen vor; aber gerade die Zone des Spaltungs-Prismas ist wenig ausgebildet.

Was das Verhältniß der Spaltbarkeit zur Ausbildung betrifft, so findet sich hier dieselbe Uebereinstimmung, die wir bereits bei den monoklinischen Krystallen nachgewiesen haben. Die normale Ausbildung findet sich nämlich in jeder Zone, wo die Spaltbarkeit nach zwei auf einander rechtwinkligen Flächen, dagegen ist sie anormal, wo die Spaltbarkeit prismatisch oder octaëdrisch ist. Von der Ausbildung rhomben-octaëdrischer Krystalle bietet der Schwefel ein interessantes Beispiel dar.

Wenn man in vielen isoklinischen Krystallen statt dreier auf einander perpendicularen Axen die Axen perpendicular auf die Flächen eines geraden rhombischen Prismas stellt, so wird die Ausbildung normal, und es findet sogar die oben von mir bemerkte Abwesenheit oder Seltenheit des Octaëders 111 , während 211 oder 121 häufig vorkommt, dadurch seine Erklärung, indem jene Flächen in der That die Form 111 oder 111 annehmen.

Bei einer octaëdrischen Spaltbarkeit läßt sich die Lage der Axen nicht so einfach auffassen und man muß, um die Erscheinung vollständig zu erklären, zu der Ursache selbst zurückgehen, von welcher die Reihe der Nebenflächen abhängt, aber wenn man sich vorläufig auf eine Zone beschränkt, so sieht man, daß wenn 111 111 zwei Octaëderflächen sind, die nächsten Glieder 100 011 311 seyn werden, wie wir dieses auch in der Ausbildung des Schwefels beobachten.

Wenn die Cohäsions-Erscheinungen auf ein Rectangular-Octaëder führen, z. B. 110 011 , so sind die nächsten Glieder

100 101 211 121 310 031

Bei den tetragonalen, tesseralen und hexagonalen Krystallen folgt die Ausbildung bis ins Einzelne denselben Gesetzen.

Von den *tetragonalen* ist die Mehrzahl anormal gebildet.

Vesuvian so gestellt, daß die Neigung von 110 zu $100 = 37^\circ 13'$ ist, hat die Flächen

100 010 011 012 013

110 310 120 130 510 111

112 113 221 231

aber 013 111 120 selten oder unsicher.

Das ihm isomorphe *Platin-Magnium-Cyanür* hat dieselbe Ausbildung, nur weniger reich:

100 010 011 110 310 112.

Der *Zirkon* hat als Hauptflächen

010 011 110 130 112

130 herrscht vor; 120 sehr selten,
der Winkel 110 zu 100 = $42^{\circ} 10'$ genommen.

Der *Anatas* 100 110 130 150

111 311 511 711

selten 120.

Der *Apophyllit* 111 311 511

und ähnliche Formen im *Uranit*, *Hausmannit*, *Zinn*, *Calomel* nach Miller, und den hemiëdrischen *Schwerstein*, *Shapolith*, *Sarkolith*, *Kupferkies* u. a. m.

Auch in der *tesseralen* Klasse haben die Krystalle mit deutlicher Spaltbarkeit nach dem Würfel eine normale, die übrigen eine anormale Ausbildung, welche je nachdem die Grundform das Octaëder oder das Rhomben-Dodecaëder ist, etwas abweichend auftritt.

Der *Flussspath* mit octaëdrischer Spaltbarkeit hat die Flächen

100 011 012 013

111 211 122 311 133 124

und in einzelnen Individuen noch ein paar andere mit verwickelterem Zeichen. Aber die Hauptflächen sind

100 011 013 111 311.

Gold, *Silber* und *Kupfer*

100 011 111 311 124

211 kommt sehr selten oder gar nicht vor.

Auch im *Spinell* ist 311 entschieden häufiger als 211.

Die hemiëdrischen Krystalle des *tesseralen* Systems haben mit geringen Modificationen die Ausbildung der holoëdrischen. Der *Schwefelkies* ist normal. Die *Blende* hat in

der Zone 011, d. h. in den Abstumpfungen der Rhomben-Dodecaëder-Kante, eine anormale Ausbildung, in welcher 021 fehlt, 031 häufig ist.

Die *hexagonalen* Krystalle, den *tetragonalen* in mehreren Beziehungen nahe verwandt, sind in ihrer Ausbildung wesentlich von ihnen verschieden. Während diese der überwiegenden Mehrzahl nach anormal sind, findet sich unter den hexagonalen kein einziger anormal ausgebildeter Krystall; wo die Ausbildung beobachtet werden kann, ist sie normal.

Man bezeichnet die Basis mit 1000, die *rectangulär* sechsseitigen Prismen mit $001\bar{1}$ und $0\bar{2}11$, die *regulär* sechsseitigen Pyramiden mit $a\ 01\bar{1}$ und $a\ \bar{2}11$ und jede andere Fläche mit $abcd$, wobei $b+c+d=0$. Dieselbe

Fläche würde bei Weifs $\left\{ \frac{1}{b} \cdot \frac{1}{c} \cdot \frac{1}{d} \cdot \frac{1}{a} \right\}$ seyn. Durch Per-

mutation der drei Gröfsen bcd , ferner indem man a allein oder zugleich mit b, c, d positiv und negativ setzt, erlangt man die Zeichen für die 24 Flächen der symmetrischen doppelt-sechseitigen Pyramide.

Der *Smaragd* hat aufser einigen nur ein einziges Mal beobachteten Flächen, wenn $\frac{101\bar{1}}{1000} = 29^\circ 56'$ ist,

$$1000\ 001\bar{1}\ 011\bar{2}\ 012\bar{3}$$

$$101\bar{1}\ 102\bar{2}\ 111\bar{2}$$

Der *Nephelin*, *Greenockit* und andere

$$1000\ 001\bar{1}\ 011\bar{2}$$

$$101\bar{1}\ 102\bar{2}\ 201\bar{1}$$

und nur äufserst selten $103\bar{3}$ oder $301\bar{1}$.

Der *Apatit* $1000\ 001\bar{1}\ 011\bar{2}\ 012\bar{3}\ 014\bar{5}$

$$101\bar{1}\ 102\bar{2}\ 201\bar{1}\ 111\bar{2}\ 211\bar{2}\ 122\bar{4}$$

$$112\bar{3}\ 113\bar{4}$$

außerdem sollen noch äußerst selten $40\bar{1}1$ $10\bar{4}4$ $213\bar{4}$ vorkommen. Es findet in dieser Beziehung zwischen den verschiedenen hexagonalen Krystallen kein anderer Unterschied statt, als daß bald die Basis über die Prismen, bald diese über jene vorherrschen. Die eigentlich hexagonalen Krystalle haben also, von der Hemiëdrie abgesehen, nur *eine* Art von Ausbildung, so wie sie auch nur *eine* Art von Spaltbarkeit haben, nämlich nach dem hexagonalen Prisma. Eine pyramidale Spaltbarkeit soll zwar hin und wieder, namentlich in einigen Varietäten der dem Apatit isomorphen Bleisalze in Spuren vorkommen, ist aber noch niemals mit Sicherheit beobachtet worden.

Ich habe vorhin angegeben, daß Zinnober und Quarz sich in ihrer Ausbildung von den übrigen rhomboëdrischen Krystallen unterscheiden.

Die Hauptflächen des *Zinnobers*, wenn 1) die rhomboëdrische und 2) die hexagonale Auffassung bedeutet, sind:

$$\begin{array}{l} 1) \quad 1000 \quad 00\bar{1}1 \quad 10\bar{1}1 \quad 20\bar{1}1 \quad 10\bar{2}2 \quad 30\bar{1}1 \\ 2) \quad 111 \quad \bar{2}11 \quad 100 \quad 411 \quad 522 \quad \bar{1}11 \\ \quad \quad o \quad M \quad n \quad a \quad h \quad q \end{array}$$

Seltner und untergeordnet kommen noch einige Rhomboëder, $20\bar{1}1 = 011(a')$; $10\bar{1}1 = \bar{1}22(n')$ und andere vor.

Man sieht, daß die rhomboëdrische Auffassung weit minder einfache Zeichen giebt als die hexagonale, und daß diese auf eine normale Ausbildung führt. Der Zinnober hat auch nicht die bei den rhomboëdrischen Krystallen stattfindende rhomboëdrische Spaltbarkeit, sondern eine prismatische nach $00\bar{1}1$. Er ist also kein rhomboëdrischer, sondern ein hemiëdrisch hexagonaler Krystall. Man betrachtet zwar gewöhnlich alle Rhomboëder als die Hälfte hexagonaler Pyramiden, aber dieses beruht auf einer bloß formellen Auffassung.

Der *Quarz* würde rhomboëdrisch aufgefaßt noch unregelmäßigere Zeichen erlangen als der Zinnober. Häufig vorkommende Flächen wie $103\bar{3}$ würden rhomboëdrisch zu $\bar{7}22$ und $\bar{5}44$ werden und $305\bar{5}$ zu $\bar{7}88$ und $\bar{1}322$. Hexa-

gonal genommen sind die Zeichen einfacher. Es giebt nämlich im Quarz zwei flächenreiche Hauptzonen. Die *erste* enthält die Pyramiden:

$$101\bar{1} \ 103\bar{3} \ 305\bar{5}$$

und andere. Aber $102\bar{2}$ wird so selten angegeben, daß es zweifelhaft ist, jedenfalls weit seltener als $103\bar{3}$.

Die *zweite* Zone enthält die Flächen

$$11\bar{1}0 \ 11\bar{1}2 \ 113\bar{4} \ 115\bar{6} \ 117\bar{8} \ \dots \ 001\bar{1};$$

also eine entschiedene anormale Ausbildung.

Auch die Structur des Quarzes weicht von derjenigen aller übrigen hexagonaler Krystalle ab. Diese haben ihre Spaltung bloß nach den Seitenflächen und der Basis eines hexagonalen Prismas. Aber nach diesen Richtungen wird im Quarz auch nicht eine Spur von Spaltung wahrgenommen, sondern bloß nach Flächen, die der Pyramide $101\bar{1}$ parallel sind, wobei sich bei der Schwierigkeit deutliche Spaltungsebenen zu erlangen nicht entscheiden läßt, ob sie allen sechs Richtungen oder bloß dreien, einem Rhomboëder entsprechenden parallel sind.

Indessen sind die sechs in einem Punkte sich treffenden Pyramidenflächen einander nicht gleichartig. Ich habe dieses zuerst aus den Schwingungen von Quarzplatten, die in verschiedenen Richtungen geschnitten waren, abgeleitet. Später hat G. Rose dies auch vom rein krystallographischen Standpunkte aus bestätigt, obgleich die Beobachtung durch die große Neigung des Quarzes sich zwillingsartig zu gruppieren sehr erschwert wird. Die Flächen, die an ihm beobachtet werden, gehören daher nicht selten verschiedenen Individuen an.

Der Quarz hat bekanntlich noch eine andere Hemiëdrie, welche die Flächen trifft, die vollzählig vorhanden, ein Scalenoëder bilden würden, und die mit der Rotation der Polarisationsaxe in Verbindung steht. Er ist also entweder als rhomboëdrisch hemiëdrisch oder als hexagonal tetratoë-

drisch aufzufassen. Jedenfalls ist er durch Ausbildung und Gefüge von allen übrigen Krystallen scharf gesondert.

Die Ausbildung der Krystalle ist also nicht so mannigfaltig als man anzunehmen pflegt. Einzelne Flächen mit verwickelten Zeichen kommen zwar bei fast allen flächenreichen Krystallen vor, sind aber immer nur auf ein einziges oder sehr wenige Exemplare beschränkt und auch an diesen selten ganz zuverlässig. Aber die durch Häufigkeit und Umfang ausgezeichneten Flächen beobachten sämmtlich ein sehr einfaches Gesetz, welches sich am leichtesten in der von mir gewählten Bezeichnungsweise ausspricht.

Dieses besteht bei allen triklinischen, fast allen rhomboëdrischen Krystallen, nur Quarz und Zinnober ausgenommen, der Mehrzahl der monoklinischen und vielen Krystallen anderer Klassen darin, dafs es immer möglich ist drei Richtungen zu finden, welche verstatten allen wichtigeren Flächen die Zeichen

$$100 \ 010 \ 001 \ 011 \ 01\bar{1} \ 10\bar{1} \text{ u. s. f.}$$

$$012 \ 01\bar{2} \ 021 \ 210 \text{ u. s. f.}$$

$$11\bar{1} \ 111 \ \dots \ 211 \ 2\bar{1}1 \text{ u. s. f.}$$

zu geben, deren Coëfficienten also 0 und 1, seltener schon 2 und noch seltener 3 sind, so dafs 012 oder 01 $\bar{2}$ seltener als 011 oder 01 $\bar{1}$, und 311 noch weit seltener als 211 auftreten.

Bei den meisten Krystallen kommen gar keine anderen Coëfficienten vor als 0 und 1, und die 2 ist, wo sie vor kommt, gewöhnlich nur auf eine Zone beschränkt.

Den Richtungen 100 010 001 entspricht fast ohne Ausnahme die leichteste Spaltbarkeit, Haüy's Grundform würde also perpendicular auf jenen Richtungen stehen.

In mehreren Krystallarten, deren es unter den monoklinischen wenige, bei den übrigen Klassen eine gröfsere Anzahl giebt, behalten zwar für die vorherrschenden Flächen die Coëfficienten 0 und 1 bei; aber die ihnen zunächst

stehende Zahl ist nicht 2, sondern 3 und Zwei tritt nur untergeordnet auf.

In allen diesen Fällen kann man jedoch die gewöhnliche, nach den Zahlen 0, 1, 2, 3 fortschreitenden Ausbildung erlangen, wenn man für die Grundform, statt der zwei perpendicular auf einander stehenden Flächen die Seitenflächen eines rhombischen Prismas wählt.

Die *hexagonalen* Krystalle verhalten sich wie isoklinische mit rhombischer Grundform, in denen der Rhombus einen Winkel von 60° hat. In diesem Falle wird die Abstumpfung der scharfen Seitenkante in jeder Beziehung den Flächen des rhombischen Prismas symmetrisch. Ich muß den auf den Gesetzen der Anordnung der Theile selbst beruhenden Beweis dieses und der verwandten Sätze einstweilen schuldig bleiben, will aber vorläufig erinnern, daß die Eigenschaften eines isoklinischen Krystalls von rhombischer Grundform, wohin unter andern der Aragonit und das schwefelsaure Kali gehören, denen der hexagonalen Klasse um so ähnlicher werden, je weniger der Winkel von 60° abweicht.

Dasselbe gilt auch von den Krystallen mit octaëdrischer Grundform, die mit Ausnahme des triklinischen und hexagonalen in allen Krystall-Systemen vorkommen. Man könnte, wenn man von der Bedingung absehen wollte, gleichgelagerte Flächen auch auf gleiche Weise zu bezeichnen, auch hier drei Flächen oder Normalen finden, welche als Axen für alle beobachteten Flächen eine einfache und zwar normale Ausbildung zuliefen, und wenn man dieses Verfahren auch wegen seines Mangels an Anschaulichkeit nicht anwenden kann, so zeigt doch die Möglichkeit seiner Anwendung, daß die *Ausbildung* aller Krystalle, welche Lage man auch aus Gründen der Symmetrie ihren Axen geben mag, *stets denselben Gesetzen folgt*.

Wenn man statt den Normalen die Flächen durch die Punkte bezeichnet, in denen sie die Axen treffen, so wird auch hier in der Häufigkeit des Vorkommens auf die Coëfficienten ∞ und 1 erst 2, dann 3 folgen, aber doch

mit einem merkwürdigen Unterschiede. Von den Normalen, deren Coëfficienten von einander und von Null verschieden sind, ist stets 123 die gewöhnlichste, seltener ist 134 und 135. Bei den Flächen dagegen kommt *niemals* ein Zeichen vor wie

$$[a:2b:3c] \quad [a:3b:4c] \quad [a:3b:5c],$$

sondern nur $[a:\frac{1}{2}b:\frac{1}{3}c]$ u. s. w., oder wenn man sich auf ganze Coëfficienten beschränkt

$$[6a:3b:2c] \quad [12a:4b:3c] \quad [15a:5b:3c].$$

Das auf dem Fortschreiten nach einfachen ganzen Zahlen beruhende Gesetz der Ausbildung findet also seine Anwendung nur bei den Normalen, aber nicht bei den Flächen, und wollte man bei den Flächen eine ähnliche Abkürzung anwenden wie bei den Normalen, so würde man für häufig vorkommende Flächen sehr complicirte Zahlen anwenden müssen, an denen man das einfache Gesetz der Ausbildung nicht leicht erkennen würde.

Man kann sich unabhängig von der Bezeichnungsweise das Gesetz der Ausbildung so vorstellen: Man nehme drei die Richtung und das Maafs der Kräfte angehende Linien, die sich in ihrem Mittelpunkt kreuzen und auf deren Enden die Flächen der Grundform perpendicular stehen. Es mögen ferner die Diagonalen der Parallelogramme und Parallelepipede, welche aus zwei oder drei dieser Linien gebildet werden, Normalen *erster* Ordnung heißen; die Diagonalen der aus diesen Normalen und denen der Grundform gebildeten Parallelogramme und Parallelepipede Normalen *zweiter* Ordnung u. s. f., so werden die Normalen dritter Ordnung seltener seyn als die der zweiten, aus denen sie entstanden sind und diese seltener als die der ersten.

Zwischen den Normalen der Grundform und denen erster Ordnung d. h. 100 010 und 110 111... findet in dieser Beziehung kein entsprechender Unterschied statt. Indessen sind jene doch etwas häufiger als jede einzelne Normale erster Ordnung und was ein für die Bildung der Krystalle kein unwichtiger Umstand ist; ich habe bei den

chemischen Präcipitation, wo sich nur mikroskopische, im Innern der Flüssigkeit entstandene Krystalle niedergeschlagen hatten, in der Regel die Grundform und zwar diese ausschließlich beobachtet, bis sich allmählich durch das Fortwachsen des Krystalls an dem Boden des Gefäßes oder des Object-Trägers auch andere Flächen ausbildeten.

Diese Gesetze finden ihre Anwendung auch bei der *Isomorphie*. Ich gebe diesem in neuerer Zeit in sehr abweichender Weise benutzten Ausdrucke die Bedeutung, die ihm ursprünglich beigelegt ist. Die Gröfse des Unterschiedes, der noch zwischen isomorphen Körpern möglich ist, läßt sich zwar nicht genau festsetzen; er muß aber eine solche Beschaffenheit haben, daß der Uebergang der einen Form in die andere *allmählich* bewirkt werden kann. Vielleicht läßt sich der Umfang der noch zulässigen Abweichungen dadurch etwas schärfer bestimmen, daß man annimmt, er habe ungefähr dieselbe Gröfse, wie diejenigen, welche durch eine Veränderung der Temperatur innerhalb derjenigen Gränzen entstehen können, bei denen der Krystall existiren kann.

Sobald man nur solche Krystalle als isomorph ansieht, bei welchen ein allmählicher Uebergang stattfinden kann, und diese Bedingung wird, wie ich glaube, allgemein anerkannt, wird man niemals zwei Krystalle isomorph nennen können, die verschiedenen Klassen angehören, so wenig verschieden auch die Winkel seyn mögen. Das Wesen eines hexagonalen Krystalles z. B. besteht in der völligen Gleichheit der drei unter 60° geneigten Queraxen; welche Ursache also auf ihn wirken möge, es wird niemals ein Unterschied zwischen diesen Axen eintreten können; es wird also auch natürlich keine auf den Krystall gleichförmig wirkende Ursache, wenn sie auch dessen Winkel verändert, aus dem isoklinischen Krystall einen hexagonalen machen können. — Laurent, der die entgegengesetzte Ansicht mit vielem Eifer vertheidigt hat, hat sie durch einige Beobachtungen an Mineralien und künstlichen Krystallen zu unterstützen

versucht. Skolecit und Mesotyp sollen bald tetragonal, bald monoklinisch oder isoklinisch vorkommen, der Glimmer bei derselben Zusammensetzung einaxig und zweiaxig. Es ist wohl unnöthig auf die Unrichtigkeit dieser Angaben näher einzugehen. Man hätte mit demselben Rechte den Feldspath nennen können, der bald tetragonal, bald monoklinisch, bald triklinisch angegeben wird, den Eisenvitriol, der nach ungenauen Messungen triklinisch seyn soll, den Harmotom, das Wismuth, die ebenfalls verschiedenen Klassen zugerechnet wurden. Von zuverlässig beobachteten Krystallen ist mit Ausnahme des schwefelsauren Kalis kein Beispiel bekannt, daß sie in verschiedene Klassen aber mit wenig abweichenden Winkeln krystallisiren. Was Laurent's eigene krystallographischen Beobachtungen an chemischen Präparaten betrifft, so können sie gar keinen Anspruch auf Genauigkeit machen. Es ist oft selbst bei sehr einfachen Formen unmöglich, die Krystallform nach seinen Angaben zu berechnen. Wer übrigens eine Isomorphie unter Körpern verschiedener Klassen für zulässig hält und sich bei der Wahl der Grundform weder durch die Spaltbarkeit noch die Ausbildung leiten läßt, wird die Form des Kalkspaths leicht auf die des Arragonits zurückführen, und Feldspath und Skapolith für isomorph nehmen können.

Aber wenn man sich auch von diesen Extremen fern hält, darf man die Isomorphie nicht wie eine mathematische Abstraction betrachten, so daß man alle Krystalle als isomorph ansehen könnte, deren Flächen sich, ohne gerade das Gesetz der Rationalität zu verletzen, auf nahe gleiche Grundformen zurückführen ließen. Es würde dann leicht seyn, sämtliche tetragonale, so wie sämtliche rhomboëdrische und hexagonale Krystalle auf *eine* Grundform zu bringen. Die Isomorphie besteht überall, wo ihr Daseyn auch nach der chemischen Zusammensetzung unbestritten ist, nicht bloß in der Uebereinstimmung der Grundform, sondern auch der Spaltbarkeit, der Härte, so weit diese mit Sicherheit beobachtet werden können, und in der Ausbildung. Es ist bei ihnen nicht bloß die äußere Begränzung verwandt, sondern auch die ihr zu Grunde liegende Anord-

nung der Theile oder das Verhältniß der Cohäsions-Kräfte nach verschiedenen Richtungen im Innern des Krystalls, und man wird daher auch nur diejenigen Krystalle als isomorph ansehen dürfen, bei denen die auf diese Weise bestimmten Grundformen übereinstimmen.

Man wird daher um die Vertretung der Kieselerde durch Thonerde zu begründen, sich nicht auf eine Isomorphie von Korund und Quarz berufen können, die in der That nichts weiter mit einander gemein haben als die Klasse, aber in allen anderen Beziehungen, sogar schon in der Familie, d. h. der Art der Holoëdrie und Hemiëdrie gänzlich verschieden sind.

Die Hypothese einer Vertretung von Si durch Al, die chemisch wenig mit einander gemein haben, beruht eigentlich nur auf einigen Analysen der Hornblende, welche dadurch auf einfachere Formeln zu führen scheinen. Aber die Hornblende und Augit-Varietäten, bei denen Thonerde gefunden wird, sind sämmtlich undurchsichtig, von unvollkommener Spaltbarkeit und drusigen Flächen. Sie tragen alle den Charakter unreiner Stoffe und sind vielleicht nichts als ein Gemenge reiner Hornblende- oder Augit-Masse mit Thonerde oder einer Thonerde-Verbindung. Ueberhaupt ist es bei undurchsichtigen Körpern, selbst wenn sie krystallisirt sind, äußerst schwierig, Beimengungen von Beimischungen zu unterscheiden, wovon sich auch bei den Analysen der Erze Beispiele in Menge nachweisen lassen.

Was die von einigen Mineralogen angenommene Isomorphie der *Hornblende* mit dem *Augit* betrifft, so erlaubt die Ausbildung derselben keinen Zweifel an der Unvereinbarkeit ihrer Formen. Wenn sich die allerdings wahrscheinliche Vermuthung bestätigen sollte, daß die Zusammensetzung der ganz reinen Hornblende derjenigen des Augits gleich sey, so würden wir nur ein neues Beispiel von Dimorphie besitzen.

Hermann hat den *Polymignit* und *Columbit* zusammengestellt, wobei, wie er selbst sagt, das Octaëder des

Polymignits nach Weifs Weise bezeichnet $[a:\frac{1}{6}b:\frac{4}{3}c]$ seyn würde. Dieses würde nach unserer Bezeichnungs-Weise 55. 30. 33 seyn, was natürlich unzulässig ist.

Dagegen steht der Polymignit dem *Aeschynit* sehr nah und ist vielleicht gar mit ihm identisch. Denn die Zusammensetzung ist, so weit man sie kennt, wenig verschieden, und das logarithmische Grund-Verhältniss, d. h. $\text{Log. } \frac{b}{a}$,

$\text{Log. } \frac{c}{a}$, $\text{Log. } \frac{c}{b}$ ist bei dem

<i>Aeschynit</i>	0,1250,	0,4319,	0,3063
<i>Polymignit</i>	1482,	4624,	3142.

Die beobachteten Formen bei dem

<i>Aeschynit</i>	010	110	011	021	211
<i>Polymignit</i>	100	010	110	120	210

010 110 in beiden ausgedehnt; 211 in beiden klein.

Das Rothgültigerz R^3Sb ist dem Kalkspath isomorph. Es wäre interessant, wenn das in dem isoklinischen Systeme als *Bourbonit* krystallisirende R^3Sb dem Arragonit isomorph wäre und G. Rose sucht diese Isomorphie nachzuweisen. Indessen kann ich dieser Ansicht von meinem Standpunkte aus nicht beistimmen.

Wenn man dem *Bourbonit* dasselbe Axenverhältniss giebt wie dem Arragonit, so sind die bei ihm vorkommenden Flächen von den drei basischen Flächen 100 010 001, die hier nicht in Betracht kommen, abgesehen:

110, 230 o, 430 p
031 e, 032 d, 034 f, 094, 101 n
232 y, 231, 331, 431, 432 P.

Von diesen kommen *nur* die Flächen 031 032 101 110 130 auch bei dem Arragonit oder Weifsbleierz vor, alle übrigen fehlen und darunter gerade einige der im *Bourbonit* vorherrschenden Flächen, während die im Arragonit und den ihm isomorphen Krystallarten vorherrschenden Flächen 110 011 012 102 dem *Bourbonit* fremd sind.

Wenn man den *Bourbonit* blofs nach den bei ihm vor-

kommenden Flächen auffasst, so ist sein logarithmisches Grund-Verhältniß

0,0278; 0,0295; 0,0217;

die Spaltungsrichtungen sind bei ihm nach 100 und etwas schwächer nach 010 001, sehr verschieden von denen des Arragonits, der rhombisch oder vielmehr rhomben-octaëdrisch ist und dessen vorherrschende Flächen wie gewöhnlich sind:

100 010 001; 011 *o*, 012 *p*, 110 *d*, 210 *f*, 120 *e*,
111 *y*, 112 *P*, 122.

Der Bournonit steht dem Anhydrit, dem Scorodit und dem NaPH^4 nah.

Laprovostaye hat das Oxamethan $\text{C}^8\text{NH}^7\text{O}^6$ und das Chloroxamethan $\text{C}^8\text{NH}^2\text{Cl}^5\text{O}^6$, in welchem also 5 Mischungsgewichte H durch Cl vertreten sind, gemessen und stellt sie als isomorph dar, wobei die Flächen des

Oxamethans 100 110 210 101, die des

Chloroxamethans 100 850 101 waren; die Spaltungs-Richtungen sind nicht angegeben.

Eine Fläche 850, namentlich als herrschend, kommt im ganzen Gebiete der Krystallkunde nicht vor. Das logarithmische Grund-Verhältniß des Oxamethans ist

0,034, 0,144, 0,110,

das des Chloroxamethans, wenn man die Angaben ohne Vorurtheil berechnet und die Flächen = 100 110 101 setzt:

0,146, 0,239, 0,093,

beinahe wie schwefelsaures Kali.

Also sind die zwei Körper, wenn anders die Messung richtig ist, nicht isomorph. Ueberhaupt ist die Anzahl von Vertretungen von Wasserstoff durch Chlor oder Jod ohne Veränderung der Form noch sehr klein, und da eine Vertretung dieser Art ohne Zweifel möglich ist, so sind vergleichende Beobachtungen über die Krystallformen dieser Körper weniger für Isomorphie als für die Dimorphie interessant.

Das doppelt oxalsaure Kali $\text{K}^2\text{C}^2\text{H}^4$ ist von Lapro-

vostaye und Rammelsberg gemessen. Jener hält die monoklinische Bildung zwar für möglich, giebt aber der isoklinischen den Vorzug und Rammelsberg stimmt ihm darin bei, vornehmlich um die Isomorphie mit dem entsprechenden Ammoniaksalze herzustellen.

Das *doppelt oxalsaure Ammoniak* $\text{Am}\overset{\text{C}}{\text{C}}^2\overset{\text{H}}{\text{H}}^3$ ist nach Rammelsberg isoklinisch und hat die Flächen

100 *a*, 010 *b*, 001 *c*, 011 *q*, 101 *r*, 201 *r*², 210 *p*².

Spaltbarkeit vollkommen nach 010. Herrschend sind

210 100 010 101 011.

Das *doppelt oxalsaure Kali* ist nach seinen in einigen Punkten von Laprovostaye abweichenden Beobachtungen und auf dieselbe Grundform reducirt wie das Ammoniak-Salz:

010 *b*, 001 *c*, 071 *q*¹, 110 *p*,

111 *o*, 221 *o*², 441 *o*⁴.

Spaltbarkeit vollkommen nach 001.

Herrschend sind 110 001 071; also sind die Spaltbarkeit und die Ausbildung gänzlich verschieden, indem von den hier herrschenden Flächen bei dem Ammoniaksalze keine einzige vorkommt. Auch ist nach den Angaben beider Beobachter die Ausbildung des Kalisalzes etwas hemiëdrisch, obgleich auch die untergeordnete Hälfte zuweilen vorkommen soll. Bei dem Ammoniaksalze wird diese Hemiëdrie nicht wahrgenommen.

Ich muß gestehen, daß ich zwischen Krystallen, bei denen Ausbildung, Spaltbarkeit und selbst Hemiëdrie einen so großen Unterschied machen, keine Isomorphie annehmen würde. Aber die Ausbildung der Kalisalzes ist nicht sowohl hemiëdrisch, als vollkommen so rein monoklinisch wie bei dem Augit und Epidot. Die Charaktere des Krystalls sind nach meinen in den Winkeln mit den von Laprovostaye und Rammelsberg stimmenden Beobachtungen:

Logarithmisches Grund-Verhältniß:

$$\log \frac{b}{a} = 9,9315; \log \frac{c}{a} = 0,5521; \quad \begin{array}{l} 010 \\ 001 \end{array} = 56^\circ 35'.$$

Flächen: 100 010 001 011
101 201 110 120 111 211.

Spaltbarkeit: 100 sehr leicht, etwas fasrig; 010 deutlich.

Hauptflächen: 100 010 110 111, durch Ausdehnung von 100 zuweilen tafelartig.

Da es aus Gründen, die ich später angeben werde, wahrscheinlich ist, daß die Hauptaxen eines Krystalls gewöhnlich unter Winkeln zwischen 60° bis 120° gegen einander geneigt sind, so kann man auch setzen:

Grund-Verhältniß: 9,9315; 0,5022; $69^\circ 33'$.

Flächen: 100 010 011 021
110 210 111 211 121 221.

Spaltbarkeit: 100 010.

Hauptflächen: 100 010 110 121.

In dem *Humit* hat bekanntlich Scacchi drei Typen beschrieben, jede mit einer Menge Flächen und diese unter eine Form zu bringen versucht. Das letzte würde unseren Gesetzen der Ausbildung entschieden widersprechen. Ueberhaupt sind die Versuche verschiedene Angaben von Flächen und Winkeln dadurch mit einander zu vereinigen, daß man sie neben einander stellt, noch niemals von Erfolg gewesen. Es ist als wollte man den Widerspruch zweier Reisenden über die geographische Lage eines Ortes dadurch beseitigen, daß man zwei Orte annimmt. Man wird immer finden, daß eine der Angaben, wenn nicht auch die andere, unrichtig war.

Jede der von Scacchi angegebenen Typen giebt eine sehr regelmässige Ausbildung der anormalen Art, die also auf eine schiefwinklige Grundform führt. Was jedoch das Verhältniß dieser Typen gegen einander betrifft, so ist bei der völligen Uebereinstimmung des Verhältnisses $b:c$ doch schwer hier ohne weitere Untersuchungen eine Trimorphie anzunehmen.

Ich will diesen Aufsatz mit einigen Bemerkungen über Krystallarten schliessen, deren Ausbildung mit dem Gesetze nicht übereinzustimmen scheint. Es sind fast ohne Aus-

nahme seltene, oder doch schwer zu beobachtende Mineralien. Künstliche Krystalle zeigen nur sehr selten eine Abweichung. In meinen ziemlich zahlreichen Krystall-Bestimmungen habe ich an Flächen, die eine Messung zuliefen, niemals eine Ausnahme beobachtet. Was die Beobachtungen Anderer betrifft, so haben diese zuweilen eine den Gesetzen der Ausbildung widersprechende Deutung erfahren, aber die Messungen selbst stimmen ebenfalls mit sehr wenigen Ausnahmen damit vollkommen überein.

Der *Wolfram* wird von den meisten Mineralogen für isoklinisch gehalten. Er ist aber seiner ganzen Ausbildung nach monoklinisch und zwar mit guter normaler Ausbildung, die zuweilen beobachtete anscheinend isoklinische Bildung ist vermuthlich nur die Folge von Zwillings-Gruppierung. Er hat das Grund-Verhältniß

$$\log \frac{b}{a} = 0,0708; \log \frac{c}{a} = 0,0839; \frac{010}{001} = 88^\circ 1'.$$

Flächen: 100 *g*, 010 *p*, 001 *h*, 021 02 $\bar{1}$
 101 *m*, 102, 201, 110 *e*, 950?
 111, 1 $\bar{1}\bar{1}$, 211, 21 $\bar{1}$.

Spaltb.: 100, 010.

Die Fläche 950 ist von Descloizeaux nur an einer Combination beobachtet und gab mehrere Bilder. Vielleicht ist sie 210.

Dem *Wolfram* steht das *Natrium - Eisen - Cyanid* sehr nah. Nach meinen Beobachtungen ist dieses

$$\log \frac{b}{a} = 0,0739; \log \frac{c}{a} = 0,1103; 83^\circ 16'.$$

Flächen: 100 010 011 01 $\bar{1}$ 012 101 110 21 $\bar{1}$.

Spaltb.: 100.

110 = 49° 39' *Wolfram* 101 = 50° 30' *Wolfram*
 100 = 49 51 *Natronsaltz* 100 = 52 12 *Natronsaltz*.

Auch die herrschenden Flächen stimmen überein; 21 $\bar{1}$ ist sehr selten.

Das *chromsaure Blei* hat eine im Allgemeinen sehr ein-

fache normale Ausbildung und steht in dieser Beziehung und in den Winkeln dem Turnerit und Monazit so nah, daß man sie als isomorph ansehen kann. Aber Levy giebt unter den häufig vorkommenden Flächen $038 = a\frac{3}{4}$ und $034 = a\frac{3}{4}$ an.

Mohs hat diese Flächen nicht, aber 014, 503 r, 405 q, Hörnes hat keine derselben, aber 502. Alle diese Flächen sind sehr ungewöhnlich, und eine Revision der Exemplare, an denen sie beobachtet worden sind, wäre sehr zu wünschen.

Im *Childrenit* haben Levy und Brooke sehr verschiedene Angaben. Brooke hat

100 001 301 111 445.

Einfacher, obgleich auch nicht ganz genügend ist die Auffassung Levy's, nämlich

100 001 011 101 211 212.

Auch hier wäre eine Revision von Nutzen.

Der *Sternbergit* wird isoklinisch aufgefaßt. Seine Flächen fand Haidinger

100 a, 010 l, 101 b, 105 c, 610 h,

111 d, 121 g, 221 f,

105 ist eine vorherrschende Fläche, was nicht wahrscheinlich ist; vielleicht ist er monoklinisch.

Der *biegsame Silberglanz* von Brooke läßt sich monoklinisch sehr gut auffassen. Aber mit Ausnahme der Spaltungs-Richtungen sehe ich, wenn die Messungen richtig sind, keinen Grund ihn mit dem Sternbergit zu vereinigen.

Aus ähnlichen Gründen möchte ich die Richtigkeit der Fläche γ des Botryogens bezweifeln.

Miargyrit, *Grauspiefsglanzerz* und *Schilfglaserz* geben keine regelmäßige Ausbildung, wie man sie auch stellen mag.

Dasselbe gilt vom *Chlorit*, von dem Kokscharow gezeigt hat, daß er nicht hexagonal ist, als dessen Hauptflächen er aber 110 401 111 223 angiebt, und vom *Glimmer*, der weder nach Kokscharow's noch nach Senarmont's Angaben eine regelmäßige Ausbildung erlangt. Bei einem

Körper, der wie der Glimmer aus einem Aggregate über und neben einander gelagerter Blättchen besteht, ist es leicht möglich, daß die optische Untersuchung auf eine hexagonale oder isoklinische Bildung führt, wenn die einzelnen Individuen auch einer Klasse von niedrigerer Symmetrie angehören.

Miller's NiS hat eine unregelmäßige Ausbildung und auch seine Winkel lassen sich nicht mit den gewöhnlichen Angaben am *Nickelkies* vereinigen, der dem *Greenockit* und *Magnetkies* isomorph ist. Diese haben eine normale Ausbildung.

Laprovostaye giebt am *schwefelsauren Uranoxydul* ÜSH^4 , den er isoklinisch auffaßt, dem Hauptprisma M das Zeichen 081. Monoklinisch genommen würden die Flächen 100 T , 010 n , 001 h , 101 M , 110 P seyn und $\log \frac{b}{a} = 0,178$; $\log \frac{c}{a} = 0,230$; $\frac{010}{001} = 82^\circ 0'$. Aber ob die Flächen, die dann wegfallen würden, wirklich vorhanden sind, oder wie es oft der Fall ist, bloß vermuthet werden, geht aus der Beschreibung nicht hervor. Die Zeichnungen sind in der Regel Phantasiestücke.

Wenn Piria im *naphthionsauren Kalk* einer Hauptfläche das Zeichen 029 giebt, einer anderen Fläche 920, so hat er sich wahrscheinlich durch Zwillings-Bildung verleiten lassen.

Einige Bemerkungen über den *Brookit* mögen den Beschluß machen. Dieser ist von Levy beschrieben und hat in seinen wichtigen Flächen eine normale Ausbildung. Keine derselben hat einen Coefficienten, der größer wäre als 2. Aber außerdem hat Levy noch die Flächen

401 403 803 083,

von denen die beiden ersten nicht selten sind, und Kokscharow:

401 t , 803 d , 2 11 0 p , 4 23 0 g ,

441 r , 421 n , 872 u , 10 3 1 m ,

was sehr unregelmäßig seyn würde.

Der *Arkansit* ist dem *Brookit* in den Winkeln und der Ausbildung sehr ähnlich und wahrscheinlich ebenfalls nichts als eine nur vielleicht mit anderen Stoffen gemengte Titansäure.

Descloizeaux giebt ihm die Flächen

100 010 160 203 133 163

die sehr unregelmäßig zu seyn scheinen, warum nicht lieber

100 010 110 201 212 111,

die ganz dasselbe sind?

Es werden dieses so ziemlich alle Krystall-Species seyn, bei welchen einige durch ihre Häufigkeit oder ihre Ausdehnung wichtiger Flächen einen größeren Coëfficienten als 2 oder 3 haben.

Bei vielen anderen Krystallen, bei denen nach älteren Angaben ähnliche Unregelmäßigkeiten vorkommen, hat man durch genauere Beobachtungen eine Ausbildung erkannt, welche mit unseren Gesetzen vollkommen übereinstimmt, und man darf die Hoffnung hegen, daß dieses auch bei den hier aufgeführten Körpern der Fall seyn wird, die sämtlich zu denen gehören, bei denen gute Krystalle sehr selten und schwer zu beobachten sind.

III. *Ueber eine neue Bestimmungsmethode des Kohlenstoffes; von C. Brunner.*

Vor mehreren Jahren machten die Gebrüder Rogers die Erfahrung, daß fein gepülverter Graphit, daß sogar Diamant durch Behandlung mit doppelt chromsaurem Kali und Schwefelsäure in Kohlensäure verwandelt werden könne. Es schien mir nicht unmöglich auf diesem Princip eine Methode zu gründen, die in vielen Fällen geeignet seyn möchte den Kohlenstoff in verschiedenen Verbindungen auf eine leichte Weise zu bestimmen. Es kam zunächst darauf an

- 1) zu untersuchen, ob bei dieser Operation die Verwandlung des Kohlenstoffes in Kohlensäure vollstän-

- dig erfolge, ohne dafs sich dabei andere flüchtige Kohlenverbindungen erzeugen;
- 2) das für jeden gegebenen Fall passende Verhältnifs der anzuwendenden Materialien zu bestimmen;
 - 3) den hierzu tauglichen Apparat aufzufinden.

Was den ersten Punkt anbelangt, so scheint schon aus den Versuchen von Rogers zu folgen, dafs bei Anwendung von reinem oder annähernd reinem Kohlenstoff das Ueberführen desselben in Kohlensäure vollständig erfolge. Auf der andern Seite zeigen die Versuche von Piria ¹⁾, dafs z. B. Salicin mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure in grossen Verhältnissen behandelt, verschiedene kohlenstoffhaltige flüchtige Producte erzeugt. Ebenso erhielt Guckelberger ²⁾ durch Behandlung von 1 Faserstoff mit 2 chromsaurem Kali, 3,5 Schwefelsäure und 30 Wasser verschiedene flüchtige Producte. Die von Scheele gemachte Erfahrung, dafs Weinsäure bei der Behandlung mit Braunstein und Schwefelsäure Ameisensäure erzeugt (von ihm für Essigsäure gehalten) und die in neuerer Zeit von Döbereiner hierauf gegründete Bereitungsmethode dieser Säure beweisen hinlänglich, dafs bei ähnlichen Oxydationsprocessen neben der Kohlensäure auch Ameisensäure gebildet wird.

Um nun über die Frage Aufschluss zu erhalten, unter welchen Umständen nur Kohlensäure, unter welchen dagegen auch andere Verbindungen des Kohlenstoffes auftreten, und ob nicht vielleicht die Verschiedenheit dieser Producte durch Quantitätsverhältnisse bedingt sey, wurde zuerst eine Reihe von Versuchen in dieser Richtung angestellt. Es war dieses um so eher zu vermuthen, da einige vorläufige Versuche mit Holzspähnen, unter Anwendung verschiedener Verhältnisse angestellt, sehr verschiedene Producte lieferten. Es stellte sich dabei deutlich heraus, dafs die Bildung von Kohlensäure um so vollständiger erfolge, je gröfser die Menge der vorhandenen Chromsäure

1) Annalen der Chem. u. Pharm. XXX.

2) Handwörterbuch der Chemie, Suppl. I. 596.

ist, daß also, wenn aller Kohlenstoff als solche erhalten werden soll, ein hinlänglicher Ueberschuß von chromsaurem Kali angewendet werden müsse.

Um von den bereits vorhandenen Erfahrungen auszugehen, wurde sogleich ein Versuch mit Salicin gemacht und genau geprüft, ob dabei, unter Anwendung eines Ueberschusses von chromsaurem Kali und Schwefelsäure, Ameisensäure oder andere flüchtige organische Substanz erzeugt werden.

- 1 Gramm Salicin
- 10 " doppel chromsaures Kali
- 10 CC. Schwefelsäure
- 10 " Wasser

wurden in einer Retorte gelinde erwärmt und zuletzt ungefähr die Hälfte der Flüssigkeit überdestillirt. Das Destillat war wasserhell und gab, mit salpetersaurem Quecksilberoxydul erwärmt, nicht die geringste Reaction auf Ameisensäure. Der Rückstand in der Retorte war eine schön grün gefärbte Flüssigkeit, in welcher keine Spur ungelöster Kohle noch irgend eine aufgelöste organische Substanz wahrgenommen werden konnte.

- 0,3 Grm. getrocknete Holzspähne
- 7 " chromsaures Kali
- 10 CC. Schwefelsäure
- 10 " Wasser

ebenso behandelt gaben ganz dasselbe Resultat. Das Holz verschwand vollständig; in dem Destillat konnte keine Spur von Ameisensäure aufgefunden werden. Letzteres war jedoch der Fall, wenn das Verhältniß von chromsaurem Kali bedeutend vermindert wurde.

- 1 Grm. Rohrzucker
- 10 " chromsaures Kali
- 10 CC. Schwefelsäure
- 10 " Wasser

gaben ebenfalls keine Spur von Ameisensäure.

Es schien nicht unpassend auch die Einwirkung von Bleisuperoxyd in dieser Beziehung zu prüfen, da es be-

kannt ist, daß dieses wie das Mangansuperoxyd unter gewissen Umständen Ameisensäure erzeugt.

- 1 Grm. Rohrzucker
- 10 " Bleisuperoxyd
- 2 CC. Schwefelsäure
- 60 " Wasser

zusammen destillirt, schäumten ziemlich stark. Das Destillat gab eine zwar sehr geringe doch deutliche Reaction auf Ameisensäure.

Die Verschiedenheit in der Wirkung solcher Superoxyde gegen diejenige des chromsauren Kalis erklärt Piria ¹⁾ gewiß ganz richtig dadurch, daß bei Anwendung des letzteren die zugesetzte Schwefelsäure sich sogleich mit Kali sättigt und nur die freiwerdende Chromsäure die Zersetzung hervorbringt, bei jenen Superoxyden dagegen bei der Einwirkung noch die größte Menge der Schwefelsäure in freiem Zustande zugegen ist, daher die Einwirkung unter ganz anderen Umständen erfolgt.

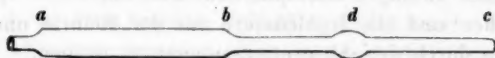
Nach diesen vorläufigen Versuchen kam es nun darauf an, die für jeden gegebenen Fall passenden Verhältnisse zu bestimmen. Hierüber werden die unten mitzutheilenden Beispiele den nöthigen Aufschluß geben. Aus dem oben Angeführten geht schon hervor, daß jedenfalls ein bedeutender Ueberschuß von chromsaurem Kali erforderlich ist, nämlich mehr als die Rechnung erfordert, um durch die freiwerdende Chromsäure den Kohlenstoff vollständig zu oxydiren. Die Erfahrung zeigte, daß die Menge des zuzusetzenden Wassertheils nach der größeren oder geringeren Auflöslichkeit der zu analysirenden Substanz und der theils von dieser theils von der chemischen Beschaffenheit überhaupt abhängenden leichteren oder schwierigeren Zersetzung derselben verändert werden muß. Unlösliche und besonders sehr kohlenstoffreiche Substanzen, wie Steinkohle, Holzkohle u. dgl. erfordern concentrirte Säure, dagegen leicht lösliche und leicht zersetzbare, wie Zucker, Gummi, organische Säuren verlangen größere Verdünnung,

1) a. a O. S. 156.

indem sonst die Wirkung zu heftig auftritt und der Versuch nicht gut bemeistert werden kann.

Das Verfahren, welches bei diesen Versuchen angewandt werden kann, ist nun folgendes.

Die Mischung wird in eine kleine tubulirte Retorte von 60 bis 80 Cubikcent. Inhalt gegeben, die so aufgestellt ist, daß der Hals etwas aufwärts gerichtet steht, so daß die durch Abkühlung condensirte Flüssigkeit wieder in die Retorte zurückfließt, die Concentration der Flüssigkeit daher nicht merklich verändert wird ¹⁾. An die Mündung des Retortenhalses wird mittelst einer Kautschuckröhre eine ungefähr 3 Fufs lange Glasröhre angepaßt. Dieselbe ist in ihrer Mitte unter einem stumpfen Winkel so gebogen, daß während die eine der Retorte zugekehrte Hälfte die Richtung des Retortenhalses hat, gleichsam die Verlängerung desselben bildet, die andere horizontal liegt. Diese letztere enthält Bimsteinstückchen mit concentrirter Schwefelsäure befeuchtet. Ihr Ende ist durch Kautschuk oder mittelst eines Korks mit dem zur Absorption der Kohlensäure bestimmten Gefäße verbunden. Dieses besteht in einer weiteren und einer engeren Glasröhre, die zusammenge-



löthet sind. Der weitere Theil *ab* von ungefähr 14 Centim. Länge und 2 Centim. Weite enthält ätzenden Kalk, mit Wasser oder besser mit Kalilauge abgelöscht und so weit befeuchtet, daß er ein lockeres nur leicht zusammengeballtes Pulver darstellt, der engere Theil *bc* enthält Bimstein mit Schwefelsäure befeuchtet. In *a*, *b* und *c* sind leichte Pfröpfe von Baumwolle eingesetzt, um das

1) In dem Tubulus der Retorte ist mittelst eines guten Korks eine überhalb dieser letzteren rechtwinklich gebogene Glasröhre so eingesetzt, daß der in die Retorte reichende Schenkel in die in derselben enthaltenen Flüssigkeit eintaucht, das außerhalb befindliche Ende dagegen ist in eine feine während des Versuchs geschlossene Spitze ausgezogen.

Vermengen der beiden Einfüllungen zu verhindern und die Manipulation des Apparates beim Wägen zu erleichtern. Die Kugel *d* hat nur den Zweck etwas mehr Bimstein anwenden zu können. Der Gebrauch dieses Apparates ist höchst einfach und sicher, und dürfte in den meisten Fällen demjenigen der mit Aetzkali-Flüssigkeit gefüllten Kugelhöfen vorzuziehen seyn. Ein Apparat von der hier angegebenen Dimension absorbirt 1 bis 1,5 Grm. Kohlensäure mit vollkommener Sicherheit.

Um jedoch jeden Zweifel zu beseitigen, wird der Apparat an seinem Ende *c* mit einer rechtwinklig absteigenden Gasröhre verbunden, welche in ein kleines zweihalsiges Fläschchen mit Kalkwasser eintaucht, während der andere Hals dieses letzteren mit einem zweihalsigen Aspirator in Verbindung steht. Man sieht leicht ein, daß das Kalkwasser den Zweck hat, durch seine Trübung anzuzeigen, wenn etwa Kohlensäure ohne absorbirt zu werden die Absorptionsröhre passirt hätte, und zugleich mittelst der während der Operation durchdringenden Luftblasen den Gang derselben zu reguliren. Der Aspirator endlich, dessen zweite Mündung während der Operation offen bleibt, dient zuletzt, um durch Ansaugen atmosphärische Luft durch den Apparat zu ziehen und alle Kohlensäure aus der Retorte und den Röhren durch den Absorptionsapparat zu treiben.

Die Ausführung des Versuches geschieht nun auf folgende Art. Nachdem die bei schicklicher Temperatur getrocknete und genau gewogene Substanz mit der erforderlichen Menge doppelt chromsauren Kali in die Retorte gegeben, wird die vorher kaltgewordene Mischung von Schwefelsäure und Wasser nachgegossen und der Tubulus mit seinem die Gasröhre enthaltenden Kork verschlossen. Bei manchen Substanzen tritt schon bei gewöhnlicher Temperatur die Zersetzung ein; sonst wird sie durch Untersetzen einer kleinen Spirituslampe hervorgerufen. Man leitet nun dieselbe so, daß etwa alle 2 bis 1 Sekunde eine Gasblase durch das Kalkwasser dringt. Es ist dieses die aus dem Apparate theils durch die Erwärmung, theils durch

die entwickelte Kohlensäure ausgetriebene atmosphärische Luft. Es ist sehr leicht den Gang dieser Gasströmung vollkommen zu beherrschen. Sollte sie etwas zu rasch werden, so wird der Bauch der Retorte durch eine untergehaltene Schale mit kaltem Wasser abgekühlt, im entgegengesetzten Falle wird die Spirituslampe etwas verstärkt.

Zuletzt wird die Flüssigkeit in volles Sieden gebracht und 5 bis 10 Minuten darin erhalten. Bei Anwendung der oben beschriebenen 3 Fufs langen Zwischenröhre zwischen Retorte und Absorptionsgefäfs hat man nicht zu besorgen, dafs Wasserdämpfe nach letzterem gelaugen. Die Erfahrung hat gezeigt, dafs Wasser stundenlange in der Retorte gekocht werden kann, ohne dafs der Absorptionsapparat um 1 Milligramm zunimmt.

Nach Beendigung des Kochens und Entfernung der Lampe wird sogleich die Spitze der in den Tubulus der Retorte eingesetzten Glasröhre abgebrochen, der bisher offen gebliebene Tubulus des Aspirators geschlossen und das Wasser durch Oeffnen des unten angebrachten Hahns abgelassen, wobei wiederum der durchdringende Gasstrom so regulirt wird, dafs etwa alle Sekunden eine Blase durch das Kalkwasser geht. Man sieht leicht ein, dafs hiedurch die noch in dem Apparat befindliche Kohlensäure durch die Kalkröhre gesaugt wird. Man könnte hiebei besorgen, etwas Kohlensäure zu viel zu erhalten, indem die in der einströmenden Luft enthaltene hinzukommt. Bedenkt man jedoch, dafs die Atmosphäre im Mittel nur 0,03 Proc. ihres Volums enthält, dafs man nicht mehr als 3 bis 400 Cubikcentimeter Luft durchzusaugen braucht, so wird man sich über diesen kleinen Fehler wohl beruhigen.

Nach Beendigung dieses Durchsaugens wird nun die Gewichtszunahme der vorher genau tarirten Absorptionsröhre bestimmt. Da es zuweilen geschieht, dafs die Oxydation der Substanz noch nicht vollständig beendet ist, so wird die Absorptionsröhre noch einmal eingesetzt, die Spitze der kleinen Röhre im Tubulus der Retorte mit der Lampe zugeschmolzen und die Retorte wie das erste Mal

zum Kochen erhitzt. Nach 5 Minuten wird wieder wie das erste Mal Luft durchgesogen. Hat nach dieser zweiten Operation, die nie unterlassen werden darf, der Absorptionsapparat nicht mehr als 2 bis 3 Milligrm. zugenommen, so kann die Arbeit als beendet angesehen werden; im entgegengesetzten Fall müßte das Kochen so oft wiederholt werden, bis keine merkliche Gewichtszunahme mehr eintritt.

Wir gehen nun zu einigen Beispielen und practischen Anwendungen dieser Kohlenstoffbestimmungen über.

1. *Holzkohle*. — Kohle von Tannenholz fein gepulvert und gut ausgeglüht.

0,250 Grm.	
5	" chromsaures Kali
15 CC.	englische Schwefelsäure
5	" Wasser.

Erhaltene Kohlensäure $0,776 = 0,21163 \text{ C} = 84,640 \text{ Proc.}$
Eine Wiederholung gab $0,770 = 0,210 \text{ " } = 84,000 \text{ "}$

Zur Vergleichung wurde eine Elementaranalyse derselben Kohle durch Verbrennung in Sauerstoffgas gemacht.

0,210 Kohle gaben 0,615 Kohlensäure $= 0,17681 \text{ C} = 84,19 \text{ Proc.}$

2. *Steinkohle* bei ungefähr 120° C. getrocknet.

0,218 Grm.	
5	" chromsaures Kali
15 CC.	Schwefelsäure
5	" Wasser

gaben Kohlensäure $0,502 = 0,1369 \text{ C} = 62,79 \text{ Proc.}$

0,306 Grm.	der nämlichen Steinkohle
5	" chromsaures Kali
18 CC.	Schwefelsäure
5	" Wasser

gaben Kohlensäure $0,700 = 0,1909 \text{ C} = 62,68 \text{ Proc.}$

Es ist dieses ein Verhältniß, welches nach der Tabelle von Karsten (Metallurgie Bd. III. S. 121) den mittleren Werthen entspricht.

3. *Coak aus Torf.*

0,3 Grm.

5 " chromsaures Kali

10 CC. Schwefelsäure

10 " Wasser

gaben Kohlensäure $0,595 = 0,16226 C = 63,38 \text{ Proc.}$ 4. *Lampenrufs* aus dem Handel bezogen und im Platintiegel gut ausgeglüht.

0,230 Grm.

5 " chromsaures Kali

18 CC. Schwefelsäure

3 " Wasser

gaben Kohlensäure $0,780 = 0,21272 C = 92,487 \text{ Proc.}$

0,205 Grm. des nämlichen

6 " chromsaures Kali

24 CC. Schwefelsäure

6 " Wasser

gaben Kohlensäure $0,695 = 0,189 C = 92,19 \text{ Proc.}$ 5. *Kohlengehalt des Gufseisens.*

Bei den Analysen dieser Producte tritt bekanntlich die Schwierigkeit ein, aus denselben das Eisen aufzulösen, ohne daß durch die dabei entwickelten Gase ein Antheil Kohlenstoff weggeführt wird. Geschieht diese Auflösung durch solche Mittel, die keine Gasentwicklung veranlassen, wie z. B. durch schweflige Säure, durch Chlorsilber und Wasser, durch Kupferchlorid u. s. w., so bleibt jedenfalls die Kohle unrein, d. h. mit den übrigen Bestandtheilen gemengt zurück. Man wandte daher auch hier in neuerer Zeit die Oxydationsmethode an, wozu man sich nach dem Vorschlage von Regnault des chromsauren Bleioxyds oder, wie Kuder-natsch empfahl, des Kupferoxyds bediente.

Um das oben angegebene Princip in Anwendung zu bringen, mußte zuerst ein solches Verhältniß von chromsaurem Kali und Schwefelsäure aufgefunden werden, welches das Eisen ohne Entwicklung von Kohlenwasserstoffgas auflöste.

Zu diesem Ende wurde gepulvertes Gufseisen mit chrom-

saurem Kali gemengt und in verschiedenen Verhältnissen mit verdünnter Schwefelsäure übergossen. Es zeigte sich dabei, daß, wenn eine hinlängliche Menge chromsaures Kali zugesetzt worden, beim Auflösen des Eisens kein Wasserstoffgas entwickelt wird, daß aber eine solche Entwicklung eintritt, sobald alle Chromsäure zu Chromoxyd reducirt worden, dieselbe jedoch sogleich wieder aufhört, wenn von neuem chromsaures Kali zugesetzt worden. Dabei bleibt, nachdem alles Eisen gelöst ist, eine kohlige wie Graphit aussehende Substanz zurück, welche in der Flüssigkeit, worin das Eisen gelöst worden, sich nicht weiter verändert, sich jedoch in einer viel concentrirteren Mischung von Schwefelsäure und chromsaurem Kali unter Entwicklung von Kohlensäure bis auf einen sehr geringen erdartigen Rückstand auflöst. Es mußte daher die Arbeit in zwei Operationen abgetheilt werden, von denen die erste die Auflösung des Eisens, die zweite die Oxydation der zurückbleibenden Kohle zum Zweck hat. Nach vielen Versuchen gaben folgende Verhältnisse die besten Resultate:

2 Grm.	Eiseneisen
12 "	chromsaures Kali
9 CC.	Schwefelsäure
60 "	Wasser

werden in dem oben beschriebenen Apparat behandelt, zuletzt etwa 10 Minuten lang im Sieden erhalten. Alsdann saugt man Luft hindurch und bestimmt durch Wägung des Absorptionsapparates die bereits entwickelte Kohlensäure. Man wird finden, daß sie 20 bis 40 Milligramme beträgt. Man gießt nun den Rückstand aus der Retorte in ein Cylinderglas, verdünnt ihn mit dem 8 bis 10 fachen Volumen Wasser und läßt ihn 10 bis 12 Stunden ruhig stehen. Die nun klar gewordene Eisenlösung kann von dem Graphitrückstande abgegossen werden. Diesen spült man mit möglichst wenig Wasser in die Retorte zurück, setzt 5 Grm. chromsaures Kali in Krystallen hinzu, übergießt das Gemenge mit 15 CC. Schwefelsäure und 2 CC. Wasser und behandelt die Mischung wie anfangs so lange,

bis die Absorptionsröhre keine Gewichtszunahme mehr zeigt. Hiedurch wird nun aller Kohlenstoff in Kohlensäure verwandelt und mit dem zuerst erhaltenen vereint bestimmt. In der Retorte bleibt ein kaum bemerkbarer erdiger Rückstand und die mit Wasser verdünnte grüne Flüssigkeit filtrirt gewöhnlich vollkommen klar.

Folgende Zahlen wurden bei einigen solchen Versuchen erhalten.

2 Grm. graues Gufseisen gaben bei der ersten Einwirkung der (verdünnten) Säuremischung

0,030 Kohlensäure. — Bei der zweiten Behandlung:

0,197 „ , also im Ganzen

0,227 „ = 0,61909 C = 3,095 Proc.

2 Grm. des nämlichen Gufseisens

zuerst 0,030

nachher 0,195

im Ganzen 0,225 Kohlensäure = 0,06136 C = 3,068 Proc.

Eine andere Sorte Gufseisen gab von 2 Grm.

zuerst 0,035

später 0,132

im Ganzen 0,167 Kohlensäure = 0,04554 C = 2,277 Proc.

Nach Karsten's Ansicht würde man aus diesem Verhalten den Schluß ziehen dürfen, daß die erstere beim Auflösen des Eisens erhaltene Kohlenmenge die in der ganzen Masse chemisch verbundene Kohle, die nachher erhaltene diejenige des eingemengten Graphits sey.

Englischer Stahl in feinen Feilspähnen ¹⁾ gab von 2 Grm.

zuerst 0,020

später 0,021

zusammen 0,041 Kohlensäure = 0,011181 C = 0,559 Proc.

Bestimmung der Kohle in organischen Substanzen.

Es schien mir nicht ohne Interesse die beschriebene Methode auch auf organische Substanzen anzuwenden. Ob-

1) Es war nicht möglich ihn wie das Gufseisen im Stahlmörser zu pulvern.

gleich dieselbe wie natürlich nicht die Stelle einer eigentlichen Elementaranalyse vertreten kann, so wäre es doch vielleicht in manchen Fällen von practischem Nutzen ein leichtes Mittel zu besitzen, den Kohlenstoff in solchen zu bestimmen, vielleicht auch wohl die durch die eigentliche Elementaranalyse erhaltene Bestimmung zu controliren; ist es ja hinlänglich bekannt, daß die genaue Bestimmung dieses Bestandtheils bisweilen zweifelhaft bleibt und nicht selten zu gering ausfällt.

Der Erfolg entsprach dieser Erwartung in sehr vielen Fällen. Ich wähle nur einige Beispiele.

Holz.

Spähne von Tannenholz im Luftstrom bei 100° getrocknet

0,362 Grm.

7 " chromsaures Kali

10 CC. Schwefelsäure

10 " Wasser

gaben 0,662 Kohlensäure = 0,18054 C = 49,873 Proc.

0,320 Grm. derselben

7 " chromsaures Kali

10 CC. Schwefelsäure

10 " Wasser

gaben 0,580 Kohlensäure = 0,15818 C = 49,43 Proc.

Das Holz verschwand dabei vollkommen, die Flüssigkeit filtrirte ohne Rückstand.

Sollte dieses Mittel vielleicht brauchbar seyn, um auf eine leichte Art die relative Heizkraft verschiedener Hölzer oder anderer Brennmaterialien zu bestimmen?

Stärkemehl und Kartoffeln sorgfältig gewogen und im Luftzuge bei 120° getrocknet

0,500 Grm.

6 " chromsaures Kali

5 CC. Schwefelsäure

15 " Wasser

gaben 0,807 Kohlensäure = 0,22009 C = 44,018 Proc.

0,305 Grm. desselben
 6 " chromsaures Kali
 5 CC. Schwefelsäure
 15 " Wasser
 gaben 0,495 Kohlensäure = 0,13318 C = 44,264 Proc.

Die Formel $C_{12}H_{10}O_{10}$ erforderte 44,444.

Rohrzucker. — Vollkommen weißer Candiszucker bei 100° getrocknet:

0,515 Grm.
 5 " chromsaures Kali
 10 CC. Schwefelsäure
 15 " Wasser
 gaben 0,795 Kohlensäure = 0,21681 C = 42,099 Proc.

0,593 Grm. desselben
 5 " chromsaures Kali
 10 CC. Schwefelsäure
 15 " Wasser
 gaben 0,915 Kohlensäure = 0,24954 C = 42,081 Proc., die
 Formel $C_{12}H_{11}O_{11}$ erfordert 42,104.

Salicin bei 120° getrocknet

0,520 Grm.
 12 " chromsaures Kali
 8 CC. Schwefelsäure
 20 " Wasser
 gaben 1,030 Kohlensäure = 0,2809 C. = 54,019 Proc.

0,502 Grm. des nämlichen
 12 " chromsaures Kali
 8 CC. Schwefelsäure
 20 " Wasser
 gaben 0,995 Kohlensäure = 0,2713 C = 54,041 Proc.

Die Formel $C_{26}H_{18}O_{14}$ fordert 54,545.

Milchzucker bei 100° getrocknet

0,602 Grm.
 7 " chromsaures Kali
 10 CC. Schwefelsäure
 15 " Wasser
 gaben 0,870 Kohlensäure = 0,23727 C = 39,413 Proc.

Die Formel $C_{12}H_{12}O_{12}$ fordert 40,000 Proc.

Ameisensäure. — Eine Probe ameisensaures Bleioxyd wurde im Luftzuge bei 100° getrocknet. Davon 1,3 Grm. mit ungefähr 12 Grm. mäßig feinem Quarzpulver, von welchem der Staub abgesiebt worden, durch Schütteln in einem Glase gemengt und auf einem flachen Porcellanschälchen in eine messingene Kapsel eingeschlossen, genau tarirt. Hierauf wurde das Schälchen so lange vorsichtig erhitzt bis das Salz zu gelbem Bleioxyd verbrannt und keine Spur von Kohle mehr übrig war. Das Schälchen nach einigem Erkalten wieder in die Kapsel eingeschlossen und kalt gewogen, zeigte einen Verlust = 0,320 = 24,615 Proc. Die Formel $C_2H_3O_3$ verlangt 24,907.

Von dem nämlichen Salze gaben

1,037 Grm. (= 0,2552 Säure)

7 " chromsaures Kali

10 CC. Schwefelsäure

10 " Wasser

0,301 Kohlensäure = 0,08209 C = 32,160 Proc.

Die Formel verlangt 32,432 Proc.

H a r z e.

Es war nicht zu erwarten, daß das Verfahren auf diese anwendbar wäre. Gleichwohl wurde der Versuch gemacht. Es zeigte sich wider meine Erwartung, daß sie sich sehr gut zersetzen und keine Spur von Kohle zurücklassen. Nur müssen sie fein zerrieben seyn.

Gemeines Colophonium.

0,3 Grm.

6 " chromsaures Kali

15 CC. Schwefelsäure

5 " Wasser

gaben 0,795 Kohlensäure = 0,21681 C = 72,270 Proc.

0,3 Grm. des nämlichen

6 " chromsaures Kali

15 CC. Schwefelsäure

7 " Wasser

gaben 0,794 Kohlensäure = 0,21654 C = 72,180 Proc.

Copal.

0,3 Grm.
 8 " chromsaures Kali
 20 CC. Schwefelsäure
 6,5 " Wasser
 gaben 0,818 Kohlensäure = 0,22309 C = 74,363 Proc.

0,3 Grm. desselben
 6 " chromsaures Kali
 15 CC. Schwefelsäure
 5 " Wasser
 gaben 0,817 Kohlensäure = 0,22281 C = 74,27 Proc.

Diese Beispiele mögen genügen, um die Anwendbarkeit der oben beschriebenen Zersetzungsmethode auf sehr verschiedene Fälle darzuthun. Erforderliche Abänderungen in den anzuwendenden Verhältnissen werden mit einiger Uebung durch einige vorläufige Versuche leicht aufgefunden¹⁾. Wer die Sache versucht, wird finden, daß die Ausführung der Operation sehr leicht ist.

Es sey mir erlaubt zum Schlusse noch eine practische Anwendung des Verfahrens zu berühren, nämlich diejenige zur

Analyse des Schiefspulvers.

Zuerst wird dasselbe in einem Strome durch Schwefelsäure getrockneter Luft bei 100° behandelt, so lange eine Gewichtsabnahme stattfindet. Man hat dabei keineswegs zu besorgen, daß eine wägbare Menge Schwefel verdampfe. Eine kleine, vorn an die Röhre worin das Trocknen geschieht, angesteckte Glasröhre beschlägt sich zwar mit einem Hauche von Schwefel, allein dieser beträgt bei 5 Grm. Schiefspulver nicht 1 Milligr. Die in Arbeit zu nehmende Quantität beträgt am besten 5 Grm. Man zieht diese in einer Schale mit warmem Wasser aus und gießt den Rückstand auf ein ebenfalls im Luftzuge getrocknetes und mit der

1) Die in den meisten Fällen etwas zu gering erhaltene Quantität von Kohlenstoff wird man wohl entschuldigen, wenn man die Schwierigkeit der absoluten Reindarstellung organischer Körper in Betracht zieht.

Glasröhre, worin es getrocknet wurde, tarirtes Filtrum, wäscht es so lange aus, bis das Auswaschwasser keinen Salzgehalt mehr zeigt. Hierauf wird es getrocknet, mit dem darauf befindlichen Rückstand zusammengerollt in die Röhre gesteckt und wieder so lange bei 100° dem trocknen Luftstrome ausgesetzt, als eine Gewichtsabnahme eintritt. Von diesem Rückstande (Schwefel und Kohle) werden nun sogleich vier passende Mengen, etwa zu 0,3 bis 0,4 Grm. abgewogen. Zwei dieser Proben werden zur Bestimmung des Schwefels, die zwei andern zu derjenigen der Kohle verwendet.

Die Bestimmung des Schwefels geschieht, indem man zu ungefähr 0,3 jenes Rückstandes

1 kohlen-saures Natron

2 Salpeter

10 Kupferoxyd ¹⁾

zusetzt, alles genau gemengt in einem Platintiegel zum vollen Glühen bringt. Dabei oxydiren sich die Kohle und der Schwefel ganz ruhig und ohne allen Geruch zu entwickeln²⁾). Nach dem Erkalten wird die nicht merklich zusammengesinterte Masse mit Wasser ausgezogen. Der Auszug enthält den Schwefel als schwefelsaures Natron. Man sättigt die Flüssigkeit mit Salzsäure und schlägt die Schwefelsäure mit Chlorbarium nieder, von welchen man einen guten Ueberschufs (etwa das Doppelte was zur Fällung nöthig seyn mag) zusetzt. Hierauf wird kohlen-saures Natron bis zur deutlich alkalischen Reaction zugesetzt. Durch dieses wird ein Niederschlag von kohlen-saurem Baryt veranlaßt, welcher den erstern schwefelsauren Baryt-niederschlag schnell zu Boden reißt, so dafs sogleich filtrirt werden kann. Die Flüssigkeit geht vollkommen klar durchs Filter. Man giebt zuletzt den Niederschlag auf

1) Hätte man mehrere Proben zu machen, so ist es eine Erleichterung, das Gemenge der zuzusetzenden Substanzen vorrätzig zu halten und für jede Probe die entsprechende Menge, also 13 Grm. zuzusetzen.

2) Bei der Verbrennung nach der Methode von Gay-Lussac nimmt man immer einen eigenthümlichen schwefelartigen Geruch wahr.

dasselbe und wäscht ihn ein Mal mit heissem Wasser aus. Hierauf wird das Filter mit dem Niederschlage in das Glas, in welchem die Fällung geschah, zurückgegeben, mit verdünnter Salzsäure übergossen und nach einstündiger Digestion mit dem zersetzten Filter auf ein neues Filter gegeben, auf welchem alles mit heissem Wasser ausgewaschen wird. Auch hier wird die Filtration und das Waschen mit Leichtigkeit geschehen. Nach dem Trocknen wird das Filter auf die bekannte Art geglüht und aus dem erhaltenen schwefelsauren Baryt, nach Abzug der Asche beider Filter, der Schwefel berechnet.

Zur Controle kann, wenn man es nöthig findet, die Operation mit einer andern der ursprünglich abgewogenen Mengen wiederholt werden.

Die Bestimmung des Kohlenstoffes geschieht nach der oben bei der Holzkohle angegebenen Methode. Der Schwefel hat dabei keinen nachtheiligen Einfluss, da er in Schwefelsäure verwandelt wird.

Werden nun die auf diese Art einzeln bestimmten Bestandtheile des Schießpulvers zusammen addirt, so wird man einen Verlust von 2 bis 4 Proc. finden. Dieser rührt von den immer vorhandenen fremden und wahrscheinlich unwesentlichen Bestandtheilen des Schießpulvers her, welche besonders durch die Kohle hineinkommen, da diese nicht reiner Kohlenstoff ist, sondern etwas Wasserstoff, Sauerstoff und Aschenbestandtheile enthält.

In technischer Beziehung ist daher die Bestimmung der Kohle als Rückstand nach Bestimmung des Salpeters und des Schwefels gewissermaßen rationeller, indem dadurch zwar nicht der *Kohlenstoff*, sondern eben die *Kohle*, wie sie in der Fabrikation zugesetzt wurde, erhalten wird. Will man aber eben über die Natur dieser Kohle selbst Aufschluss erhalten, so ist die Bestimmung des Kohlenstoffes nach obigem Verfahren hierzu geeignet.

Schon früher wurde von mehreren Chemikern die Bestimmung des Kohlenstoffes durch Kupferoxyd versucht; allein Rose erinnert dabei mit Recht, dass dieses voraus-

setzt, daß der Schwefel bereits entfernt sey, indem sich sonst schweflige Säure bildet, welche die Bestimmung der Kohlensäure unmöglich macht. Da nun alle bisher angegebenen Methoden den Schwefel aus dem ausgelaugten Schiefspulver-Rückstände auszuziehen sich als unsicher bewährt haben, so ist auch dieses Verfahren nicht zu empfehlen.

Einige Beispiele solcher Analysen sind folgende:

Berner Schiefspulver gab beim Ausziehen mit Wasser einen Rückstand von 20,400 Proc. Davon gaben

0,315 auf die oben beschriebene Art zur Bestimmung des Schwefels behandelt 0,954 schwefelsauren Baryt = 0,13139 S oder in 100 Schiefspulver 8,509.

0,350 gaben ebenso behandelt 1,097 schwefelsauren Baryt = 0,15108 S oder in 100 Schiefspulver 8,806.

0,461 des nämlichen Rückstandes mit chromsauren Kali und Schwefelsäure behandelt, gaben 0,805 Kohlensäure = 0,21854 C oder in 100 Schiefspulver 9,675.

0,218 ebenso behandelt, gaben 0,355 Kohlensäure oder in 100 Schiefspulver 9,404 Kohlenstoff.

Es enthielten somit 100 Schiefspulver

	I.	II.	Mittel.
Salpeter			79,600
Schwefel	8,509	8,806	8,657
Kohlenstoff	9,675	9,404	9,539
Unwesentliche Bestandtheile			2,204
			<hr/> 100,000.

Englisches Jagdpulver gab

Salpeter	78,460
Schwefel	7,248
Kohlenstoff	10,004
Unwesentliche Bestandtheile	4,288
	<hr/> 100,000.

Bern, im Mai 1855.

IV. Ueber die quantitative Trennung der Oxyde
des Eisens von der Thonerde;
von Dr. Julius Weeren.

Vor Kurzem theilte ich ¹⁾ in diesen Annalen eine Methode der *indirecten* Trennung der Thonerde von den Oxyden des Eisens mit, weil ich bis dahin trotz meiner fortgesetzten Bemühungen eine, zur *directen* Scheidung geeignete nicht aufgefunden hatte. Da jedoch jede *directe* Methode einen unbedingten Vorzug vor der besten *indirecten* hat, so liefs ich meine Versuche in dieser Hinsicht nicht fallen, sondern setzte dieselben beharrlich fort, die denn auch endlich zu dem erwünschten Ziele geführt haben. Die im Nachfolgenden mitgetheilten Untersuchungen mögen hierfür sprechen.

Es ist eine bekannte Erscheinung, dafs sämtliche *schwächeren* unorganischen Basen bei Gegenwart von manchen organischen Substanzen, z. B. der Weinsäure, gegen die meisten Reagentien ein verändertes Verhalten annehmen; es sind jedoch die *Schwefelwasserstoff-Verbindungen*, welche vorzugsweise hiervon eine Ausnahme machen.

Es ist ferner ebenso bekannt, dafs die Metalle, welche durch Schwefelwasserstoff *nur* aus alkalisch reagirenden Verbindungen gefällt werden können, durch Schwefelammonium als Schwefelmetalle, nicht aber als Sauerstoffverbindungen ausgeschieden werden; wohingegen diejenigen Erden, welche, im Gegensatz zu der Magnesiagruppe, mit den ammoniakalischen Salzen leicht-lösliche Doppelsalze *nicht* bilden, durch dasselbe Reagens nur als Hydrate ausgefällt werden.

Wenn aus der *ersten* dieser, für die analytische Chemie so wichtigen Thatsachen vorzugsweise die Quelle der Mängel, welche die bis jetzt allgemein übliche Trennungsmethode der Thonerde von Eisenoxyd bietet, entspringt, so beruht auf *beiden* die Methode, welche ich zur *directen*

1) Diese Annalen Bd. 93, S. 456.

Trennung der gedachten Basen anwende: sie theilt mithin die gedachten Mängel nicht.

Versetzt man eine, die Oxyde des Eisens und Thonerde enthaltende Lösung mit einer hinreichenden Menge Weinsäure, so kann die Ausscheidung jener Basen durch Ammoniakflüssigkeit vollständig verhindert werden. Fügt man jedoch nach der Uebersättigung mit Ammoniakflüssigkeit Schwefelammonium hinzu, so wird die ganze Menge des Eisens als Einfach-Schwefeleisen ausgeschieden, wohingegen sämtliche Thonerde in Lösung bleibt. Es hat die Ausscheidung des Schwefeleisens bei Gegenwart von organischen Substanzen einige Schwierigkeit; dieselbe habe ich aber folgendermaßen überwunden.

Die angedeuteten Operationen nehme ich in der mitgetheilten Reihfolge in einem Kolben vor, der mit einem eingeriebenen Glasstöpsel verschlossen werden kann. Nach der Uebersättigung mit Schwefelammonium fülle ich den ganzen Kolben bis auf einige Cubikcent. mit heissem Wasser, schüttele tüchtig um und lasse ihn an einem warmen Orte stehen. Hat sich nach einiger Zeit die ganze Menge des Schwefeleisens zu Boden gesetzt, und die überstehende Flüssigkeit eine gelbe Färbung angenommen, so entferne ich vorsichtig, ohne den Niederschlag aufzurühren, den Glasstöpsel und ersetze ihn durch einen zweimal durchbohrten Kork, in dessen *einer* Oeffnung ein heberartig gekrümmtes Rohr luftdicht auf- und abgeschoben werden kann, und welches so eingestellt ist, daß sein kürzerer Schenkel, der in den Kolben hinabreicht, etwa 4 bis 6 Millim. über dem Schwefeleisenniederschlag endet. In der *anderen* Oeffnung ist gleichfalls luftdicht ein rechtwinklig gebogenes Rohr angebracht, mittelst welches der Apparat mit einem constanten Schwefelwasserstoffgasapparat verbunden wird. Hat man diese Verbindung hergestellt und läßt man allmählich Schwefelwasserstoffgas in den Kolben eintreten, so fließt die überstehende Flüssigkeit durch das Heberrohr ab, was man durch Abschließen des Hahns am Schwefelwasserstoffgasapparat unterbricht, wenn die Flüssigkeit bei-

nahe das untere Ende des Heberrohrs erreicht hat. Man neigt dann den Kolben vorsichtig der Art, daß der längere Schenkel des Hebers höher zu liegen kommt, als der kürzere, und lüftet schnell den Kork oder unterbricht die Verbindung mit dem Schwefelwasserstoffgasapparat, damit die im Heberrohre befindliche Flüssigkeit in den Kolben zurücklaufe, reinigt darauf, wenn es nöthig seyn sollte, den kürzeren Schenkel durch Abspritzen in den Kolben, füllt diesen, wie oben, mit warmem schwefelammoniumhaltigen Wasser, verschließt ihn mit seinem Glasstöpsel und läßt ihn, nachdem man ihn tüchtig umgeschüttelt, bis zum vollständigen Absetzen des Niederschlags an einem warmen Orte stehen. Man wiederholt dieses Auswaschen durch Dekantiren mittelst eines Hebers noch mehrere Male und bringt darauf den Niederschlag auf ein Filter, auf welchem man ihn noch einige Male mit schwefelammoniumhaltigen Wasser auswäscht. Mit der äußersten Sorgfalt den Kolben vom Schwefeleisen zu reinigen, ist ebenso unnöthig als lästig; die geringe Menge Schwefeleisen, welche zurückbleibt, ist ganz frei von Thonerde, weshalb man sie in der Chlorwasserstoffsäure auflösen kann, welche man für die Zersetzung des Schwefeleisens bestimmt hat.

Diese Methode des Auswaschens ist ebenso einfach, als ihre Beschreibung umständlich, wovon sich Jeder, der sich ihrer bedienen will, bald überzeugen wird. Ich wende dieselbe mit gutem Erfolg bei allen Auswaschungen, die bei abgeschlossener Luft, sowie in einer bestimmten Gasatmosphäre vorgenommen werden müssen, an.

Das auf dem Filter befindliche Schwefeleisen wird mit der erwähnten Chlorwasserstoffsäure, zu der man etwas Salpetersäure setzt, aufgelöst, und die dadurch entstehende Eisenchloridlösung abfiltrirt; aus dem Filtrat wird das Schwefeleisen durch Ammoniakflüssigkeit ausgeschieden, worauf man den Niederschlag auswäscht, trocknet, glüht und wägt.

Man kann aber auch, wenn man das Auswaschen im Kolben hinreichend lang fortgesetzt hat, so daß man von der vollständigen Entfernung der Thonerde überzeugt seyn

kann, sofort den Niederschlag im Kolben durch salpetersäurehaltige Chlorwasserstoffsäure zersetzen und darauf, wie vorhin angegeben, verfahren.

Das von dem Schwefeleisen abgeschiedene Waschwasser, welches die Thonerde enthält, wird anfangs über freiem Feuer oder im Digestorium, später im Wasserbade zur Trockne verdampft, der Rückstand in einen Tiegel gebracht und geglüht, jedoch unter der Vorsichtsmaßregel, daß man ganz allmählich die Hitze bis zu dem äußersten Grade, den man überhaupt mit der Berzelius'schen Lampe zu geben vermag, steigert. Ist die Menge der Kohle unbedeutend, so verbrennt man sie vollständig; ist sie jedoch bedeutend, so behandelt man sie mit kochender Chlorwasserstoffsäure und fällt aus der filtrirten Lösung die Thonerde durch Schwefelammonium.

Ich vernachlässigte das vollständige Verbrennen der Kohle gewöhnlich dann, wenn Thonerde und Eisenoxyd ursprünglich zum Theil in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst und, um die Bildung flüchtiger Chloride zu vermeiden, ein Ueberschuß von kohlensaurem Natron zugesetzt worden war; man muß nur dafür sorgen, daß sämtliche Weinsäure verkohlt ist und besser giebt man in diesem Falle eine anhaltende niedrigere, als eine vorübergehende höhere Temperatur. Mir gelang es auf diese Weise jedes Mal, durch Kochen mit Chlorwasserstoffsäure die Thonerde vollständig aus der Kohle zu ziehen, was vielleicht dadurch noch begünstigt seyn mag, daß die trocknen Rückstände gewöhnlich einen Ueberschuß an salpetersauren Salzen enthielten, mit denen ein Theil der Kohle verpuffte.

Analytische Belege.

1. 0,576 Grm. Thonerde und 0,2475 Grm. Eisenoxyd, die in salpetersaurer Lösung waren, ergaben 0,5712 Grm. Thonerde und 0,2473 Grm. Eisenoxyd.

	Berechn.	Gefund.
Thonerde	= 67,72	= 67,16
Eisenoxyd	= 32,28	= 32,12
	100,00.	99,28.

Der Verlust an Thonerde entstand dadurch, daß beim Zerstören der Weinsteinsäure durch das plötzliche Verpuffen eines Theils der Kohle mit den salpetersauren Salzen eine unbedeutende Menge Substanz aus der Schale geschleudert wurde.

2. 0,5121 Grm. Thonerde und 0,5773 Grm. Eisenoxyd, nach obiger Methode getrennt, ergaben 0,5110 Grm. Thonerde und 0,5756 Grm. Eisenoxyd.

	Berechn.	Gefund.
Thonerde	= 47,01	= 46,91
Eisenoxyd	= 52,99	= 52,84
	100,00.	99,75.

3. 0,0896 Grm. Thonerde und 0,5773 Grm. Eisenoxyd ergaben 0,0900 Grm. Thonerde und 0,5750 Grm. Eisenoxyd.

	Berechn.	Gefund.
Thonerde	= 13,42	= 13,50
Eisenoxyd	= 86,58	= 86,23
	100,00.	99,73.

V. Ueber die quantitative Bestimmung der Phosphorsäure neben den Alkalien, den alkalischen Erden, der Magnesia, der Thonerde und den Oxyden des Eisens und des Mangans; von J. Weeren.

Die letzt verfloßenen Jahre haben uns über die Trennung der Phosphorsäure von den in der Ueberschrift genannten Basen so viele ebenso interessante als wichtige Mittheilungen aus den Laboratorien der bedeutendsten Chemiker gebracht, daß es schier überflüssig erscheinen könnte, fernerhin noch mit neuen Trennungsvorschlägen hervortreten. Ich erinnere nur an die Arbeiten H. Rose's ¹⁾, welcher nicht allein der unbestechlichen Wage das Wohl und Wehe beinahe sämtlicher früheren Trennungsvorschläge

1) H. Rose, diese Annalen Bd. 76, S. 218 ff.

Poggendorff's Annal, Bd. XCV.

anheimstellte und ihren Werth kritisch beleuchtete, sondern auch selbst eine Methode aufstellte, die innerhalb der von ihrem Urheber ihr angewiesenen Gränzen vollkommen unseren gegenwärtigen Ansprüchen genügte. Zu bedauern ist es nur, daß dieselbe bei Gegenwart von Thonerde unbrauchbar ist.

Für Rose jedoch, der von vornherein hierauf aufmerksam machte, war dies nur ein neuer Antrieb, seinen Scharfsinn der Lösung dieses schwierigen Problems von Neuem zuzuwenden, und wir sehen ihn denn auch bald darauf ¹⁾ mit einer zweiten Methode hervortreten, für deren Vortrefflichkeit seine Empfehlung und die beigebrachten analytischen Belege jede Bürgschaft gewähren.

Auch Fresenius, der sich zu derselben Zeit, wie Rose, mit dieser Aufgabe beschäftigte, veröffentlichte ²⁾ eine Methode, die ohne Zweifel zu den besten gehört, welche die analytischen Lehrbücher aufzuweisen haben.

Beide Methoden jedoch sind außerordentlich zeitraubend und setzen große Geschicklichkeit und Ausdauer voraus, und wenngleich dieser Umstand kein Vorwurf ist, so wird er doch der Verbreitung, deren diese beiden Methoden ihrer Vortrefflichkeit halber würdig sind, hemmend entgegengetreten. Ueberhaupt hat sich in der jüngsten Zeit, in welcher auch der Landwirth, der Techniker den chemischen Forschungen seine Aufmerksamkeit nicht mehr versagt, dieselben sogar praktisch zu verwerthen sucht, das Bedürfnis nach möglichst einfachen analytischen Methoden immer mehr und mehr herausgestellt, und fordert dasselbe dringend Befriedigung. Es muß deshalb auch das Bestreben der Techniker vorzugsweise dahin gerichtet seyn, dieser glücklichen Neuerung Rechnung zu tragen, und so war es auch dieser Umstand, der mich anregte, auf diesem schwierigen Gebiete mich zu versuchen. Meine Bemühungen gingen deshalb vorzugsweise auf Vereinfachung der

1) Diese Ann. Bd. 78, S. 217 ff.

2) Journ. f. prakt. Chem. Bd. 45, S. 257 ff.

Operationen los, wobei natürlich die analytische Genauigkeit nicht außer Acht gelassen wurde.

1. Ueber die Trennung der Alkalien, der alkalischen Erden und der Magnesia mittelst Eisenoxyd oder Thonerde.

Setzt man zu der Auflösung der phosphorsauren Salze jener Basen in *Salpetersäure* eine Lösung von *salpetersaurer Thonerde* oder *Eisenoxyd*, die von diesen Basen mehr, oder wenigstens soviel enthält, als die ganze Menge der Phosphorsäure zur Bildung ihrer, unter gewöhnlichen Bedingungen entstehenden Verbindungen mit denselben erfordert, dampft das Gemenge zur Trockne ab und erhitzt es, indem man allmählig die Temperatur steigert, so lange, als noch Dämpfe von Salpetersäure entweichen; so enthält der Rückstand die *Alkalien, die alkalischen Erden und die Magnesia als salpetersaure Salze, die Phosphorsäure jedoch in Verbindung mit Eisenoxyd oder Thonerde*. Durch wiederholtes Digeriren mit Wasser und darauf folgendes Decantiren desselben kann man die eben genannten salpetersauren Verbindungen ausziehen, wohingegen die Phosphorsäure, mit dem Eisenoxyd oder der Thonerde zu einem *beinahe unlöslichen Salze* verbunden, zurückbleibt.

Die *Alkalien und alkalischen Erden* lassen sich auf diese Weise außerordentlich leicht und sicher von ihrem Gehalte an Phosphorsäure scheiden; man kann den Rückstand bis auf 250° erhitzen, ohne eine Zersetzung zu befürchten. Anders verhält sich die Magnesia. Wir verdanken Chodnew¹⁾ eine sehr minutiöse Untersuchung über die Zersetzung der gewässerten salpetersauren Magnesia in höherer Temperatur, die uns für die Erklärung dieses abweichenden Verhaltens die nöthigen Anhaltspunkte giebt. Während nämlich die salpetersauren Salze der Alkalien und alkalischen Erden bis zur dunklen Rothgluth, ohne Zersetzung zu erleiden, erhitzt werden können; so verliert die salpe-

1) *Bullet. de l'acad. de St. Petersburg, VIII, 157, daraus Journ. f. prakt. Chem., Bd. 49, S. 107.*

tersaure Magnesia ¹⁾ bei 240 bis 250° mit ihrem letzten Atome Wasser einen Theil ihrer Salpetersäure und geht in ein basisches Salz ²⁾ über. Deville bestätigte diese Beobachtung Chodnew's in einer später erschienenen Abhandlung ³⁾. Wird die salpetersaure Magnesia nun gar mit Phosphorsäure und Thonerde oder Eisenoxyd abgedampft, so wird dieser Punkt noch *mehr erniedrigt*, was vorzugsweise mit der Abnahme der basischen Eigenschaften dieser Basen in höherer Temperatur und der Einwirkung der dadurch gleichsam freigewordenen Phosphorsäure auf die salpetersaure Magnesia zusammenhängt, insofern es wohl keinem Zweifel unterliegt, daß Thonerde und Eisenoxyd um so mehr die Rolle einer Säure übernehmen, je höher die Temperatur ist, in welcher sie mit stärkeren Basen zusammentreffen. Vielfache Versuche haben herausgestellt, daß man nicht ungestraft eine Temperatur von 175 bis 180° überschreiten darf, wenn man mittelst des obigen Principes Phosphorsäure von Magnesia trennen will.

Da ich von vornherein dieses voraussetzte; so wendete ich vorzugsweise der Trennung der Phosphorsäure von Magnesia meine Aufmerksamkeit zu, den Alkalien und alkalischen Erden nur vorübergehend, zumal, da ich sofort die lohnendsten Resultate erhielt.

Vor allen Dingen setzt diese Methode die Abwesenheit *sämmtlicher* anderen *stärkeren* Säuren voraus; man rectificirt deshalb käufliche sogenannte reine Salpetersäure am Besten zu wiederholten Malen, wenn man sich derselben bei der Anwendung dieser Methode bedienen will.

Bei sämmtlichen Versuchen verfuhr ich folgendermaßen.

Ich bereitete mit der äußersten Sorgfalt die salpetersauren Salze derjenigen Basen, die ich nach dem obigen Principe von der Phosphorsäure trennen wollte, und verwendete dieselben zu Probeflüssigkeiten, deren Gehalt an

1) Journ. f. prakt. Chem. Bd. 49, S. 113.

2) Ebend. S. 117.

3) *Ann. de chim. et de phys.*, 3. Série, t. 38, p. 5, daraus Journ. f. prakt. Chem. Bd. 60, S. 5—6.

der betreffenden Base ich durch wiederholte Versuche feststellte. Ebenso bereitete ich Lösungen von Eisenoxyd und Thonerde in Salpetersäure, deren Gehalt gleichfalls bestimmt wurde; Eisendraht zuzusetzen ist hier aus leicht begreiflichen Ursachen nicht zulässig. Endlich bereitete ich noch aus wiederholt umkrystallisirtem phosphorsaurem Natron eine Probenflüssigkeit. Von der Unveränderlichkeit sämtlicher Lösungen während der Versuchsreihe überzeugte ich mich durch wiederholte Analysen.

Von diesen Flüssigkeiten vermengte ich gewöhnlich beinahe aequivalente Mengen, dabei die Zusammensetzung der unter gewöhnlichen Umständen sich bildenden phosphorsauren Salze der einzelnen Basen zu Grunde legend. Von der EisenoxydLösung, deren ich mich gewöhnlich bediente, da das salpetersaure Eisenoxyd leichter zu beschaffen ist als das entsprechende Thonerdesalz, und auch die Anwendung des Eisens einige Vortheile bietet, in sofern nämlich das Nitrat desselben leichter als das der Thonerde zersetzt wird, sowie auch die Färbung des trocknen Rückstandes bei angewendetem Eisenoxyd leichter entscheiden läßt, ob der nöthige Ueberschuß vorhanden ist oder nicht, wurde gewöhnlich so viel genommen, daß ihr Gehalt an Eisenoxyd der doppelten bis dreifachen Menge der in Untersuchung genommenen Phosphorsäure entsprach; man kann jedoch, ohne den geringsten Fehler zu begehen, auf zwei Theile Phosphorsäure drei Theile Eisenoxyd anwenden.

Die vermengten Lösungen, welche immer so viel Salpetersäure enthielten, daß die Ausscheidung des phosphorsauren Salzes, wenn es in Wasser unlöslich war, unmöglich wurde, wurden im Wasserbade zur Trockne gebracht und darauf allmählich bis zu 160 bis 170° erhitzt, wobei ich mich bemühte, vorzugsweise eine Temperatur von 160° constant zu erzielen. Ich bediente mich zu diesen Versuchen einer etwa zweizölligen Platinschaale, die allerdings nicht auf einmal die ganze Flüssigkeitsmenge aufnahm, wodurch zwar anfangs das Abdampfen in die Länge gezogen, jedoch später die Gewichtsbestimmung erleichtert und si-

cherer wurde. Die höheren Temperaturen erreichte ich genau und auch in längeren Zeitabschnitten constant mittelst eines gewöhnlichen geräumigen Luftbades. Von der Entfernung sämmtlicher, in einer bestimmten Temperatur entweichenden Salpetersäure überzeugte ich mich durch das allmähliche Verschwinden des Nebels, den Ammoniakflüssigkeit, welche in die Nähe des obersten Zugloches des Luftbades mittelst eines Glasstabes gebracht wurde, anfangs hervorrief.

Nach der Entfernung der Salpetersäure wurde der trockne Rückstand, der, im Falle man Eisenoxydlösung angewendet hat, glänzend ockergelb seyn muß, mit heißem Wasser übergossen und einige Zeit, mit einer Glasplatte bedeckt, zum Digeriren an einen warmen Ort gestellt, dieses darauf sorgfältig in ein kleines Becherglas abgegossen, und der Rückstand von Neuem mit Wasser behandelt, was ich nach der Menge desselben 4 bis 8 Mal wiederholte. Die decantirte Flüssigkeit, welche selten frei von übergerissenen suspendirten Theilchen des Niederschlags ist, wurde einige Zeit gekocht und nach dem Erkalten durch ein kleines Filter gegossen. Die, an den Wänden des Becherglases haftenden Theilchen spülte ich schließlicly mit ausgekochtem, jedoch kaltem Wasser, auf das Filter.

Befolgt man genau die gegebene Anweisung beim Auswaschen, so hat man durchaus nicht zu befürchten, daß die Flüssigkeit trübe durch das Filter laufe; dasselbe erzielt man auch wohl ohne die decantirte Flüssigkeit gekocht zu haben, jedoch nicht mit derselben Gewißheit des Erfolges.

In dem Filtrat bestimmte ich die darin aufgelösten Basen nach den besten Methoden; die Magnesia durch Ausfällen mit Ammoniakflüssigkeit und phosphorsaurem Natron, die Kalkerde als oxalsäure, die Baryterde als schwefelsäure, die Alkalien, nach dem Abdampfen und vorsichtigen Glühen des Filtrats, als salpetersäure Salze.

Das Filter mit der unbedeutenden Menge des übergerissenen Niederschlags wurde getrocknet und in einem Pla-

tintiegel verbrannt; die Platinschale mit ihrem Inhalte, nach dem derselbe vollständig getrocknet war, heftig gegläht. Die Differenz zwischen dem Gewichte des Inhalts der Platinschale sowie des Tiegels und der bekannten Menge des Eisenoxyds oder der Thonerde ist gleich der Menge der in der analysirten Substanz enthaltenen Menge Phosphorsäure.

Analytische Belege.

1. 0,5863 Grm. geglähten phosphorsauren *Natrons* wurden mit einer Lösung von Eisenoxyd in überschüssiger Salpetersäure im Wasserbade zur Trockne gekocht. Die Temperatur des Luftbades wurde bis auf 230° erhöht. Der Versuch ergab 0,3119 Grm. Phosphorsäure und 0,7484 Grm. wasserfreies salpetersaures Natron, die 0,2729 Grm. Natron enthalten.

	Berechn.	Gefund.
$2\text{NaO} =$	46,62	= 46,55
$\text{PO}_5 =$	53,38	= 53,20
	100,00	99,75.

Ohngeachtet durch spätere Versuche, bei denen, wie bereits oben bemerkt, beständig eine titrirte Lösung von phosphorsaurem Natron angewendet wurde, hinlänglich genau die Scheidung der Phosphorsäure vom Natron mittelst dieses Principis sich herausstellte; so führe ich doch diesen Versuch an, um einerseits die Genauigkeit der Trennung der Phosphorsäure von den Alkalien mittelst dieser Methode nachzuweisen, andererseits aber auch, um eben die directe Anwendung von phosphorsaurem Natron bei allen folgenden Versuchen, statt einer Lösung von Phosphorsäure, zu rechtfertigen.

2. Das *Kali* läßt sich eben so sicher von der Phosphorsäure nach dieser Methode scheiden.

3. Auch die Trennung der salpetersauren *Baryterde* machte keine Schwierigkeit. 0,3200 Grm. Baryterde und 0,5767 Grm. Phosphorsäure ergaben 0,4880 Grm. schwefelsaure Baryterde, die 0,3210 Grm. Baryterde enthalten, und

0,5765 Grm. Phosphorsäure. Die Temperatur stieg nicht über 180°.

	Berechn.	Gefund.
Baryterde	= 35,69	= 35,79
Phosphorsäure	= 64,31	= 64,29
	100,00	100,08.

4. Nicht minder günstig fiel ein mit salpetersaurer Kalkerde angestellter Versuch aus. Die Temperatur wurde zuletzt bis auf 220° erhöht. Die angewandte Lösung enthielt 0,1472 Grm. Phosphorsäure und 0,3000 Grm. Kalkerde. Der Versuch ergab 0,1500 Grm. Phosphorsäure und 0,7265 Grm. schwefelsaure Kalkerde, die 0,2989 Grm. Kalkerde enthalten.

	Berechn.	Gefund.
Kalkerde	= 67,11	= 66,84
Phosphorsäure	= 32,89	= 33,54
	100,00	100,38.

Zu noch besseren Resultaten führte folgender Versuch, der unter denselben Bedingungen angestellt wurde. Die Lösung enthielt 0,3229 Grm. Phosphorsäure und 0,4123 Grm. Kalkerde; der Versuch ergab 0,3218 Grm. Phosphorsäure und 0,9995 Grm. schwefelsaure Kalkerde, die 0,4116 Grm. Kalkerde enthalten.

	Berechn.	Gefund.
Kalkerde	= 56,08	= 55,99
Phosphorsäure	= 43,92	= 43,77
	100,00	99,76.

Bei allen diesen Versuchen war die Menge des Eisenoxyds zwei bis drei Mal beträchtlicher, als die der Phosphorsäure.

5. Die *Strontianerde* habe ich nach diesem Principe von der Phosphorsäure nicht zu trennen gesucht, da es wohl keinem Zweifel unterliegt, daß sie eben so sicher, als Baryt- und Kalkerde, mittelst dieser Methode von der Phosphorsäure geschieden werden kann.

6. Auch die *Magnesia*, deren Trennung mir anfänglich nicht gut gelingen wollte, indem ich gleichfalls im Wasser-

bade zur Trockne gebrachte Masse bis in die Nähe des Zersetzungspunktes der salpetersauren Magnesia, 220 bis 230°, erhitzte, liefs sich nach dieser Methode leicht von der Phosphorsäure scheiden, als ich einmal die Bedingungen erkannt hatte, unter welchen allein dieselbe bei dieser Base zulässig ist. Aus der Menge der Versuche, welche ich zur Bestätigung des Gesagten aufführen könnte, nehme ich nur einige wenige heraus, und auch hier habe ich — mit Ausnahme eines einzigen — nur solche ausgewählt, bei denen eine Temperatur von 160 bis 180° nicht überschritten wurde. Nochmals mache ich darauf aufmerksam, daß *diese Temperatur unter keiner Bedingung überschritten werden darf*, da über dieselbe hinaus eine theilweise Zersetzung der salpetersauren Magnesia und darauf folgende Verbindung derselben mit der Phosphorsäure statt hat, und diese dann durch salpetersaures Ammoniak oder sonstige Reagentien, es sey denn durch Auflösen in Salpetersäure und wiederholtes Abdampfen, entweder nur unvollständig oder gar nicht zersetzt werden kann. Ebenso bediene ich mich, besonders bei der Abscheidung der Phosphorsäure von der Magnesia, lieber des Eisenoxyds als der Thonerde, da das salpetersaure Salz des letzteren sich etwas schwieriger, als das des Eisenoxyds, zersetzt.

Die Magnesia wurde, wie bereits oben bemerkt, als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia ausgeschieden; da dieselbe, wie Otto zuerst nachgewiesen, besonders in Ammoniakflüssigkeit unlöslich ist, so setzte ich nach der Vermengung mit Salmiaklösung und vor dem Ausfällen mit phosphorsaurem Natron zu dem die Magnesia enthaltenden Filtrate ein Sechstel bis ein Siebentel ¹⁾ ihres Volumens an Ammoniakflüssigkeit von 0,960 spec. Gew. und wusch

1) Es scheint mir diese Präcisirung vor der bloßen Empfehlung eines Ammoniaküberschusses, wie fast alle Lehrbücher es thun, einen Vorzug zu haben und besonders für solche geeignet zu seyn, die für Anfänger geschrieben sind, da diese allerdings einen Ueberschuß aber dennoch gewöhnlich zu wenig Ammoniakflüssigkeit zusetzen, wodurch eine nur theilweise erfolgende Ausscheidung der Magnesia statthabte.

den Niederschlag mit einer Ammoniakflüssigkeit aus, die auf 60 Theile Wasser 1 Theil Ammoniakgas enthielt.

0,2790 Grm. Magnesia und 0,3238 Grm. Phosphorsäure ergaben 0,7770 Grm. pyrophosphorsaure Magnesia, die 0,2800 Grm. Magnesia enthalten, und 0,3276 Grm. Phosphorsäure. Die Temperatur schwankte zwischen 140 und 180°, vorzugsweise jedoch zwischen 152 und 155°. Es waren 1,0573 Grm. Eisenoxyd zugesetzt.

	Berechn.	Gefund.
Magnesia	= 46,29	= 46,44
Phosphorsäure	= 53,71	= 54,34
	100,00.	100,78.

0,2817 Grm. Magnesia und 0,4878 Grm. Phosphorsäure ergaben 0,7740 Grm. pyrophosphorsaure Magnesia, die 0,2807 Grm. Magnesia enthalten, und 0,4900 Grm. Phosphorsäure. Die Temperatur des Luftbades schwankte zwischen 160 und 163°; gewöhnlich zeigte das Thermometer 160° an. Zur Abscheidung der Phosphorsäure waren 0,5800 Grm. Eisenoxyd hinzugesetzt; 0,5212 Grm. Eisenoxyd entsprechen der angewandten Menge Phosphorsäure, wenn die unter gewöhnlichen Verhältnissen sich ausscheidende Verbindung derselben mit Eisenoxyd nach der Formel $\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{PO}_5$ zusammengesetzt ist.

	Berechn.	Gefund.
Magnesia	= 36,61	= 36,48
Phosphorsäure	= 63,39	= 63,66
	100,00.	100,14.

Absichtlich theile ich noch einen Versuch mit, bei dessen Ausführung die Temperatur des Luftbades bis auf 220° sich steigerte und auch längere Zeit auf dieser Höhe sich erhielt; es fand eine theilweise Zersetzung der salpetersauren Magnesia statt.

0,4261 Grm. Magnesia u. 0,5680 Grm. Phosphorsäure ergeben 0,3197 " " u. 0,6705 " "

Diff. = -0,1064 Grm. Magnesia + 0,1025 Grm. Phosphorsäure

7. Die Thonerde verhält sich, wie bereits oben bemerkt, in diesem Belange ganz analog dem Eisenoxyd und kann

deshalb auch, ebenso wie dieses, als Trennungsmittel benutzt werden. Da wegen des Folgenden die Aufstellung des directen *empirischen* Beweises mir wünschenswerth erschien, so theile ich zu dem Ende noch das Resultat des folgenden Versuches mit.

0,2061 Grm. Magnesia und 0,3656 Grm. Phosphorsäure ergaben 0,5718 Grm. pyrophosphorsaure Magnesia, die 0,2055 Grm. Magnesia enthalten, und 0,3666 Grm. Phosphorsäure; es war zur Ausscheidung der letzteren eine Lösung von Thonerde in Salpetersäure zugesetzt, die 0,4603 Grm. wasserfreie Thonerde enthielt. Die anfangs im Wasserbade zur Trockne gebrachte Lösung der salpetersauren Salze wurde zunächst einige Zeit bei 120° und darauf, so lange noch Dämpfe von Salpetersäure entweichen, zwischen 150 und 160° im Luftbade erhitzt. Die Temperatur stieg einmal vorübergehend bis auf 165°.

	Berechn.	Gefund.
Magnesia	= 36,05	= 35,95
Phosphorsäure	= 63,95	= 64,12
	<u>100,00.</u>	<u>100,07.</u>

2. Allgemeiner Gang der Trennung der Phosphorsäure von den Alkalien, den alkalischen Erden, der Magnesia, der Thonerde und den Oxyden des Eisens und Mangans.

Wenngleich die obige Methode dann nur eine beschränkte Anwendung finden kann, wenn die Alkalien, die alkalischen Erden oder die Magnesia *einzeln* von der Phosphorsäure zu trennen sind, da es zu diesem Zwecke, wenn auch gerade nicht genauere, doch wohl ebenso schnell zum Ziele führende giebt, so tritt ihre Bedeutsamkeit und Anwendungsfähigkeit sofort hervor, wenn es die Phosphorsäure von denselben *gemeinschaftlich*, oder aber besonders von den genannten Basen, wenn sie neben Thonerde, Eisen- und Manganoxyd vorkommen, zu trennen gilt. Im *ersten* Falle setzt man zu der salpetersauren Lösung des Gemenges eine bekannte, seinem Phosphorsäure-Gehalte entsprechende Quantität Eisenoxyd oder Thonerde in sal-

petersaurer Lösung hinzu, vertreibt, wie oben angegeben, die Salpetersäure bei 160 bis 170°, scheidet durch Auslaugung mit Wasser die betreffenden Basen von dem Rückstande, der mit dem Eisenoxyd oder der Thonerde die ganze Menge der Phosphorsäure enthält, und trennt jene, wie weiter unten angegeben wird. Im *anderen* Falle hat man in dieser Methode, wenn die Menge der in der Substanz enthaltenen Thonerde und des Eisenoxyds zur Abscheidung der Phosphorsäure hinreichend ist, ein sicheres Mittel, sämmtliche in Rede stehenden Basen in *zwei* Gruppen zu theilen, von denen die *eine* die Alkalien, die alkalischen Erden und die Magnesia, die *andere* die Thonerde, die Metalloxyde und die Phosphorsäure enthält. Man trennt *jene*, wie im Laufe der Abhandlung noch kürzlich angegeben werden soll, und auch diese läßt sich leicht in ihre einzelnen Bestandtheile zerlegen, da die zu ihr gehörigen Basen sämmtlich entweder durch Schmelzen mit kohlensaurem Kali-Natron und — wegen der Anwesenheit der Thonerde — Kieselsäure, oder durch Weinsteinsäure und Magnesialösung von der Phosphorsäure und darauf leicht von einander getrennt werden können. Sollte jedoch in der zu analysirenden Substanz die Menge des Eisenoxyds und der Thonerde zur Ausscheidung der Phosphorsäure nicht genügen, so setzt man eine bekannte, hinreichende Menge der einen oder anderen dieser Basen hinzu und verfährt, wie angegeben. Die Berechnung der Analyse wird dadurch nur in sofern abgeändert, als man von der ermittelten Menge des Eisenoxyds oder der Thonerde die zugesetzte bekannte Quantität der einen oder anderen dieser Basen abziehen muß, um die in der Substanz wirklich enthaltene feststellen zu können.

Ich verfare bei der Analyse sämmtlicher in der Ueberschrift genannten Basen folgendermaßen.

Wie aus dem Obigen hervorgeht, kann man sich als Lösungsmittel nur der reinsten Salpetersäure bedienen; alle anderen Säuren müssen vermieden werden. Die aufgelöste Masse wird durch Abdampfen im Wasserbade zur Trockne

gebracht und dann allmählich im Luftbade einer, über die Siedhitze des Wassers hinausgehenden Temperatur ausgesetzt, die man schliesslich bis auf 160 bis 170° steigert, welche Temperatur man so lang anhält, als noch Dämpfe von Salpetersäure entweichen. In dieser Temperatur werden nicht allein die phosphorsauren Salze vollständig zersetzt, sondern auch das salpetersaure (?) Manganoxydul, welches bereits bei 155° in Manganhyperoxyd sich verwandelt ¹⁾ und in dieser Verbindung, wie das Eisenoxyd und die Thonerde nebst der an diese gebundenen Phosphorsäure, nicht mehr vom Wasser aufgelöst wird. Die trockene Masse behandelt man, wie ich bereits beschrieb, mit möglichst heissem, destillirtem Wasser so lang, als noch etwas von derselben aufgelöst wird. Man erhält auf diese Weise eine farblose *Lösung* (A) und einen gewöhnlich bräunlich-gelben, bei Anwesenheit einer Manganverbindung gleichmäfsig glänzend-schwarzen Rückstand (B).

a. Behandlung des Rückstandes (A).

In Lösung sind enthalten Magnesia, Kalkerde, Natron und Kali; das Lösungsmittel ist Salpetersäure. Man setzt zu der salpetersauren Lösung salpetersaures Ammoniak und darauf kohlenstofffreie Ammoniakflüssigkeit, wodurch kein Niederschlag entstehen darf: sollte jedoch ein solcher entstehen und ist derselbe weifs, so ist gewöhnlich eine ungenügende Menge von salpetersaurem Ammoniak zugesetzt, wofür er auch verschwindet, wenn man die Menge desselben vermehrt; ist derselbe jedoch gefärbt, so hat eine vollständige Zerlegung der zersetzbaren salpetersauren nicht stattgefunden, weshalb man von Neuem abdampfen, überhaupt wieder von vorn anfangen mufs. Eine unvollständige Zersetzung der salpetersauren Salze, soweit dieselben bei der angegebenen Temperatur überhaupt zersetzt werden, hat man jedoch niemals zu befürchten, wenn man sich genau an die obigen Vorschriften bindet, da die Nitrate der Thon-

1) a. a. O. S. 5.

erde, des Eisens und des Mangans sämmtlich unter einer Temperatur von 160° zerlegt werden.

Blieb die Lösung durch die zugesetzte Ammoniakflüssigkeit klar, so fällt man die Kalkerde durch oxalsaures Ammoniak aus, der Niederschlag wird nach halbtägigem Stehen abfiltrirt, und die Kalkerde entweder als kohlen saure oder als schwefelsaure gewägt.

Das Filtrat von der oxalsauren Kalkerde raucht man zur Trockne ab und erhitzt den Rückstand ganz allmählich bis zur hellen Rothgluth, die man längere Zeit unterhält. Den nicht flüchtigen Rückstand behandelt man mit einer concentrirten Lösung von kohlen saurem Ammoniak, dampft zur Trockne und glüht nochmals heftig. Man kann demselben auch direct einen Ueberschufs an festem kohlen saurem Ammoniak zusetzen, und das Gemenge eine Zeitlang rothglühen, nachdem man die Temperatur bis zu diesem Hitzgrade ganz allmählich steigerte. Sind auf diese Weise die Alkalien in Carbonate, die salpetersaure Magnesia in Magnesia verwandelt, so laugt man erstere mit Wasser aus und glüht und wägt den Rückstand, der die ganze Menge der in der Substanz enthaltenen Magnesia enthält. Sollten sich mit der Magnesia noch Spuren von Mangan ausgeschieden haben, so löst man die geglühte Masse in Schwefelsäure auf und scheidet das Mangan nach Zusatz von Salniak und Schwefelammonium als Schwefelmangan aus; dieses zersetzt man durch Chlorwasserstoffsäure, fällt aus der Lösung mittelst kohlen saurem Natron das Mangan aus und wägt es als Manganoxyduloxyd. Das Filtrat von Schwefelmangan dampft man, nach Entfernung des Schwefelwasserstoffs und Schwefels, vollständig zur Trockne ein, glüht den Rückstand vorsichtig und berechnet aus dem Gewichte der zurückbleibenden wasserfreien schwefelsauren Magnesia die Menge der Magnesia.

Dasselbe erreicht man nach Deville ¹⁾ auf einem etwas anderen Wege. Das Filtrat von der oxalsauren Kalkerde wird eingedampft und darauf zur Vertreibung der ammo-

1) a. a. O. S. 17.

niakalischen Salze mäfsig gegläht. Die zurückbleibenden Nitrate werden mit etwas Wasser übergossen und darauf mit kalifreier, krystallisirter Oxalsäure zur Trockne gebracht; diese zersetzt nämlich die Nitrate und verwandelt sie in oxalsäure Salze ¹⁾, welche, nachdem sie vollständig getrocknet sind, durch Glühen in kohlen saure verwandelt werden. Man zieht die Alkalien mit kochendem Wasser aus und behandelt die rückständige Magnesia, im Falle sie manganhaltig seyn sollte, mit einer heifsen concentrirten Lösung von salpetersaurem Ammoniak, welche sich zersetzend die Magnesia auflöst, jedoch das Mangan zurückläßt.

Die Alkalien, welche in beiden Fällen als kohlen saure Salze in Lösung zugegen sind, trennt man entweder, nachdem man sie in Chlormetalle verwandelt hat, durch Platinchlorid, oder durch indirecte Analyse.

b. Behandlung des Rückstandes (B).

Derselbe besteht aus Thonerde, Eisenoxyd, Manganhyperoxyd und Phosphorsäure. Behufs der Trennung der in diesem Rückstande enthaltenen Basen ist vor allen Dingen die Entfernung der Phosphorsäure nothwendig, was man nach H. Rose ²⁾ am Besten durch Schmelzen derselben mit kohlen saurem Kali-Natron, dem wegen der Anwesenheit der Thonerde etwas Kieselsäure zugesetzt ist, erreicht. Wegen des hierauf Bezüglichen erweise ich auf H. Rose's Handbuch der analytischen Chemie, Bd. II S. 534.

Manganoxydul, Eisenoxyd und Thonerde kann man, nachdem die Kieselsäure abgeschieden ist, dadurch am Besten trennen, dafs man nach Zusatz von Weinsteinsäure und Ammoniak die beiden ersteren mit Schwefelammonium ausfällt, die Schwefelmetalle durch salpetersäurehaltige Chlorwasserstoffsäure zersetzt und darauf beide durch bernsteinsaures Ammoniak scheidet, die Thonerde endlich

1) a. a. O. S. 8.

2) a. a. O. Bd. 76, S. 232 ff.

aber, nach der Zerstörung der Weinsteinsäure, wie in der vorbergehenden Abhandlung mitgetheilt wurde, bestimmt.

Die Trennung der Bestandtheile des Rückstandes würde noch mehr vereinfacht werden können, wenn die von Otto vorgeschlagene Methode der Abscheidung der Phosphorsäure von schwachen Basen hinreichend genau wäre. Es können nämlich, wie ich durch eigene Versuche mich überzeugt habe, geringe Mengen von Phosphorsäure vollständig übersehen werden, wenn man dieser Methode folgt; mir war es wenigstens nicht möglich, in einigen Blackbands der westphälischen Steinkohlenformation, in denen ich durch Schmelzen des von der salpetersauren Lösung gebliebenen Rückstandes mit kohlensaurem Kali-Natron ein Viertel bis gegen ein Procent Phosphorsäure aufgefunden, mittelst derselben auch nur Spuren von Phosphorsäure nachzuweisen.

Enthält eine Substanz neben Phosphorsäure noch Schwefel- und Chlorwasserstoffsäure, Säuren, die gewiss in keinem Boden, wie in keiner Pflanzenasche fehlen, so wird das Verfahren etwas complicirter. Ich wende in diesem Falle folgendes an.

Die salpetersaure Lösung — welche in diesem Falle nicht gar zu viel überschüssige Salpetersäure enthalten darf — wird zunächst mit dem gemessenen Volum einer *sehr verdünnten* Lösung von *salpetersaurer* Baryterde, deren Gehalt an wasserfreier Baryterde man kennt, versetzt; man muß sich bemühen, nicht mehr von dieser Lösung zuzusetzen, als zur Ausscheidung der Schwefelsäure erforderlich ist, hat jedoch einen kleinen Ueberschuß nicht ängstlich zu befürchten. Die schwefelsaure Baryterde wird abfiltrirt, ausgewaschen, rasch getrocknet, geglüht und gewägt. Man berechnet aus ihrem Gewichte sowohl die Menge der Baryterde, als Schwefelsäure, die sie enthält, und weiß demnach zunächst, wie viel Schwefelsäure die zu analysirende Substanz enthält, hat aber auch ferner die nöthigen Anhaltspunkte, um die Menge der in Auflösung verbliebenen, überschüssig zugesetzten Baryterde zu berechnen. Ist M

die Menge der in dem bekannten Volumen enthaltenen Baryterde, m die an Schwefelsäure gebundene und ausgeschiedene Menge, so ist $M - m$ die in der salpetersauren Lösung zurückgebliebene Quantität Baryterde.

Dampft man späterhin ab, so enthält die oben mit A bezeichnete Flüssigkeit neben den genannten Basen noch Baryterde, die auch, wie ich am Anfange dieser Arbeit nachgewiesen, von der Phosphorsäure mittelst des hier angewendeten Principis getrennt werden kann. Man kann nun, da man die Menge dieser Baryterde kennt, vor dem Ausscheiden der Kalkerde zu der Flüssigkeit eine der ersten genau aequivalente Menge Schwefelsäure setzen, was, wenn man eine nur hinreichend verdünnte Lösung anwendet, durchaus keine Schwierigkeit bietet und auch anderweitig den Gang der Untersuchung nicht aufhält, indem zwischen dem *anfänglichen* Abscheiden der *Schwefelsäure* durch Baryterde und dem *späteren* Ausfüllen der *Baryterde* durch Schwefelsäure so viel Zeit verfließt, daß der durch erstere Operation ausgeschiedene schwefelsaure Baryt längst gewägt und die zur zweiten Operation erforderliche Menge Schwefelsäure berechnet seyn kann, wenn man zu derselben übergeht. Mit dem nämlichen Erfolge bediene ich mich jedoch eines Gemenges von kohlen- und oxalsaurem Ammoniak, durch welches ich Baryt- und Kalkerde gemeinschaftlich ausfülle; diese werden in schwefelsaure Salze verwandelt, von deren Quantität die bekannte Menge der Baryterde, resp. schwefelsauren Baryterde abgezogen wird, um die der schwefelsauren Kalkerde zu finden, aus der endlich die Quantität der Kalkerde berechnet wird.

Die Ausscheidung der Baryt- und Kalkerde muß in der Kälte vorgenommen werden, da die kohlen-saure Baryterde, welche, schwerlöslicher als das entsprechende oxalsaure Salz, sich ausscheidet, in der Wärme eine Lösung von Salmiak oder salpetersaurem Ammoniak zersetzt und sich auflöst.

Ist endlich noch Chlorwasserstoffsäure zugegen, so setze ich zu der, von der schwefelsauren Baryterde, welche die zu bestimmende Menge Schwefelsäure enthält, abfiltrirten

Flüssigkeit eine zur Ausfüllung der Chlorwasserstoffsäure hinreichende Lösung von salpetersaurem Silberoxyd, was man ziemlich genau erreichen kann, da das Chlorsilber so außerordentlich leicht und schnell sich ausscheidet. Sollte jedoch ein Ueberschuß der Silberlösung angewendet seyn, so fülle ich diesen durch Cyanwasserstoffsäure aus, welche durch das nach dem Abfiltriren des Cyansilbers sofort eintretende Abdampfen zerstört wird. Eine ähnliche Methode, wie bei der Abscheidung der überschüssigen Baryterde, anwenden, geht aus leicht begreiflichen Ursachen nicht.

VI. Mikroskopische und chemisch-analytische Untersuchung des bisher für Melaphyr gehaltenen Gesteines vom Hockenberge bei Neurode in Schlesien; von Dr. Gustav Jenzsch.

Hr. Professor G. Rose theilte mir vor einiger Zeit ein von ihm im vergangenen Herbste geschlagenes Stück vom sogenannten Melaphyr des Hockenberges zur Untersuchung gefälligst mit. Dabei machte er mich besonders aufmerksam auf die kleinen in dem Gesteine porphyrtartig eingewachsenen Chlorophäit-Krystalle, welche derselbe zuerst als solche erkannte, während frühere Beobachter sie als Augit-Krystalle beschrieben.

Hr. Prof. H. Rose hatte die Güte mir zu gestatten, die betreffende Analyse in seinem Laboratorium auszuführen.

Hr. Dr. Oschatz ¹⁾ legte mir mit besonderer Bereit-

1) Hr. Dr. Oschatz (Berlin, Stallschreiberstraße No. 33) beschäftigt sich gegenwärtig mit Anfertigung käuflicher sehr schön ausgeführter mikroskopischer Schliffe von Mineralien und Gebirgsarten. Man vergleiche Zeitschrift der deutschen geolog. Gesellschaft 1854, S. 261.

willigkeit sämtliche von diesem Gesteine angefertigten mikroskopischen Schliffe zur Ansicht vor.

Das Hockenberger Gestein besitzt eine große Härte und Festigkeit, ist von dunkel olivengrüner bis ölbrauner Farbe und läßt dem unbewaffneten Auge in seiner fast homogenen Grundmasse außer äußerst kleinen hellglänzenden Punkten, zwar kleine aber sehr deutliche, porphyrartige Chlorophäit-Partien erkennen. Dieser Chlorophäit erscheint an den Handstücken schwarz und von lebhaftem Fettglanze, hat eine sehr geringe Härte, giebt einen grünlichen Strich, ist im frischen Bruche blaugrün, durchsichtig und lebhaft glasglänzend, wird aber in kurzer Zeit schwarz und fettglänzend. Nach den angeführten Eigenschaften unterliegt es daher keinem Zweifel, daß die schwarz erscheinenden porphyrartigen Partien im Hockenberger Gesteine aus Chlorophäit bestehen.

Unter dem Mikroskope, wobei eine 300fache Linear-Vergrößerung angewendet wurde, ließen sich als Gemengtheile des sogenannten Melaphyrs vom Hockenberge unterscheiden:

- 1) eine weiße und
- 2) eine grünliche Substanz als Grundmasse;
- 3) viele wasserhelle Krystalle, welche man für glasigen Feldspath halten möchte;
- 4) sehr feine hellglänzende durchsichtige Nadeln, die nach Analogie anderer Gesteine als Apatit anzusprechen sind;
- 5) schwarze undurchsichtige Individuen, welche man leicht für Magneteisen erkennt;
- 6) die gelben und rothbraunen nicht ganz gleichmäßig vertheilten zum Theil größeren Partien stellten sich beide als Chlorophäit heraus, denn einzelne sehr dünne Chlorophäit-Splitter erscheinen bei durchgehendem Lichte gelb, etwas dickere braunroth.

Noch ist zu bemerken, daß ich an einem der mir vom Hrn. Dr. Oschatz gütigst vorgelegten mikroskopischen Gesteinsschliffen die Verwitterungsrinde des Gesteins stu-

diren konnte. Es ergab sich, daß die Verwitterung vom Magneteisenstein ausgeht, welcher sich zuerst mit einer gelbgefärbten Zone umgiebt. Nach und nach theilt sich diese Färbung der ganzen Grundmasse mit, und es entsteht so die dem Auge sichtbare braune Verwitterungsrinde.

Das spec. Gewicht des Gesteins auf die größte Dichtigkeit des Wassers zurückgeführt, schwankt nach drei Bestimmungen zwischen

2,768 und 2,778.

Von Salzsäure wird das Gestein zum Theil angegriffen. Im Glaskölbchen giebt es Wasser. — Es enthält keine Kohlensäure. — Vor dem Löthrohre liefs sich bei Anwendung einiger Kunstgriffe ein außerordentlich geringer Fluorgehalt nachweisen.

In einer durch Behandlung des Gesteinspulvers mit Salpetersäure erhaltenen Solution brachte salpetersaures Silberoxyd zwar keinen Niederschlag, aber eine deutliche Opalisirung hervor.

Die Analyse führte ich nach den Methoden des Hrn. H. Sainte-Claire Deville aus, wiew jedoch, da mir nicht alle dazu nöthigen Apparate zur Hand waren, von seinen Vorschriften zuweilen etwas ab.

Die Phosphorsäure bleibt mit Eisen und Thonerde verbunden, wenn die Alkalien und Erden durch salpetersaures Ammoniak extrahirt werden. Die Trennung der Phosphorsäure von Eisen und Thonerde geschah durch Schmelzen mit kohlensaurem Natron bei einem Zusatze von Kieselsäure und nachheriger Extraction mit Wasser.

Die Analyse ergab mir:

Kieselsäure	56,52	mit 29,35 Sauerstoff
Thonerde	13,53	„ 6,32 „
Eisenoxydul	12,56	„ 2,79 „
Kalkerde	5,31	„ 1,51 „
Magnesia	2,79	„ 1,11 „
Kali	3,59	„ 0,61 „
Natron	3,71	„ 0,95 „

Phosphorsäure	0,70 mit 0,39 Sauerstoff
Fluor	} Glühverlust 0,81
Chlor	
Wasser	

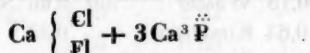
Der gegen die geringe Thonerde - Menge große Kiesel- säure- und Kali-Gehalt beweist, daß im Hockenberger Ge- steine Labrador keinen Hauptbestandtheil ausmachen kann und daß folglich das Hockenberger Gestein *kein* Melaphyr ist. Ich werde versuchen, mich besonders auf die oben angegebenen mikroskopischen Beobachtungen stützend, die muthmaßliche Zusammensetzung des Hockenberger Gesteins auszumitteln.

In welchen Beziehungen aber dasselbe zu den benach- barten schlesischen Melaphyren steht, müssen Local-Unter- suchungen feststellen.

Muthmaßliche Mengung des Hockenberger Gesteins.

1. Die langen dünnen als Apatit angesprochenen Nadeln.

Ich nahm die durch die Analyse gefundene Phosphor- säure und berechnete daraus nach der Formel ¹⁾



den procentarischen Apatit-Gehalt zu

0,70 Phosphorsäure mit	0,39 Sauerstoff
0,81 Kalkerde	0,23 "
0,07 Calcium	— "
0,06 Fluor und Chlor entsprechend	0,03 "
1,64 Apatit.	0,65.

2. Den unter dem Mikroskope und später auch durch den Magnet als wesentlich erkannten Magneteisenstein- Gehalt versuchte ich annähernd quantitativ zu bestimmen, indem ich feingepulvertes Gestein mit äußerst verdünnter Chlorwasserstoffsäure in einem verschlossenen Glase län- gere Zeit und wiederholt in der Kälte behandelte. Aus der erhaltenen Lösung fällte ich durch Ammoniak

5,89 Proc. Eisenoxyd mit 1,77 Sauerstoff
= 5,30 " Eisenoxydul " 1,18 "

1) II. Suppl. zu Rammelsberg's Handwörterbuch S. 15.

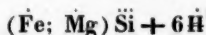
Wird eine geringe Spur Thonerde, welche zugleich mitfiel, unberücksichtigt gelassen, so entspricht der erhaltene Niederschlag einem Magneteisenstein-Gehalte von 5,69 mit 1,57 Sauerstoff.

3. Um den Chlorophäit-Gehalt annähernd zu ermitteln, nahm ich nach Abzug des im Apatit berechneten Fluor und Chlor den erhaltenen Glühverlust

$$0,81 - 0,06 = 0,75$$

als Wassergehalt des Chlorophäits an, berücksichtigte jedoch dabei nicht die beim Glühen möglicher Weise erfolgte höhere Oxydation des im Gesteine befindlichen Eisenoxyduls.

Nach der Chlorophäit-Formel (Berz. Jahresb. Bd. XXIII. S. 265)



und bei Annahme eines Sauerstoff-Verhältnisses von

$$\text{Fe: Mg} = 9:2$$

berechnet sich:

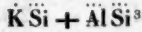
0,75 Wasser	mit	0,66 Sauerstoff
0,63 Kieselsäure	"	0,33 "
0,41 Eisenoxydul	"	0,09 "
0,05 Magnesia	"	0,02 "
<hr/>		
1,84 Chlorophäit	mit	1,10 Sauerstoff.

4. Die Menge der oben für glasigen Feldspath angesprochenen Krystalle, welche in großer Anzahl der Grundmasse inne liegen, versuchte ich zu bestimmen, indem ich von dem durch die Analyse angezeigten Kali ausging.

Da aber nun der glasige Feldspath in den meisten Fällen außer Kali noch Natron, Kalkerde und Magnesia enthält, so berechnete ich aus 12 Analysen der HH. Abich, Berthier, Bothe, Forster, Klaproth, Lasch, G. Rose, Sartorius v. Waltershausen und Whitney das durchschnittliche Sauerstoff-Verhältniß der einatomigen Basen

$$\text{K: Na: Mg: Ca} = 100: 42: 23: 20.$$

Nach diesem Verhältnisse und nach der Formel des glasigen Feldspathes



berechnet sich

3,59 Kali	mit 0,61 Sauerstoff	} 1,13
1,01 Natron	" 0,26 "	
0,35 Magnesia	" 0,14 "	
0,42 Kalkerde	" 0,12 "	
7,25 Thonerde	" 3,39 "	
26,11 Kieselsäure	" 13,56 "	
38,73 glas. Feldsp. mit 18,08 Sauerstoff.		

Die beiden Gemengtheile der Grundmasse bleiben uns nun zu bestimmen übrig, aus den noch nicht vertheilten, durch die Analyse gefundenen, Bestandtheilen des Hockenberger Gesteins:

Kieselsäure	29,78	mit 15,46 Sauerstoff
Thonerde	6,28	" 2,93 "
Kalkerde	3,98	" 1,13 "
Magnesia	2,39	" 0,95 "
Eisenoxydul	6,85	" 1,52 "
Natron	2,70	" 0,69 "
51,98		mit 22,68 Sauerstoff.

5. Nehmen wir den Sauerstoff der Thonerde und berechnen den der Alkalien, indem wir jenen 3, diesen 1 setzen, so erhält man:

2,93 Sauerstoff der Thonerde	3	} 1.
0,69 " des Natron		
0,29 " der Kalkerde		

Da hier ein grofser Theil des Natron durch Kalkerde vertreten wird, so möchte man annehmen, dafs der in der Grundmasse befindliche Feldspath Oligoklas sey.

Die Oligoklas-Formel



verlangt aber

2,70 Natron	mit	0,69 Sauerstoff
1,02 Kalkerde	"	0,29 "
6,28 Thonerde	"	2,93 "
16,93 Kieselsäure	"	8,79 "
26,93 Oligoklas	mit	12,70 Sauerstoff.

Diesem berechneten steht sehr nahe der Oligoklas von Arriège, in welchem Hr. Laurent fand

Kieselsäure	62,6
Thonerde	24,6
Eisenoxydul	0,1
Kalkerde	3,0
Magnesia	0,2
Natron	8,9
	<hr/> 99,4.

6. Für den anderen Gemengtheil der Grundmasse, welcher dem Gesteine die bräunliche Färbung ertheilt und bei durchgehendem Lichte grünlich gefärbt erscheint, bleiben von den durch die Analyse gefundenen Bestandtheilen noch übrig:

Kieselsäure	12,85	mit	6,67 Sauerstoff
Kalkerde	2,96	"	0,84
Magnesia	2,39	"	0,95
Eisenoxydul	6,85	"	1,52
	<hr/> 25,05	mit	9,98 Sauerstoff.

Diese Zusammensetzung könnte auf ein der Pyroxen-Gattung zugehöriges Mineral schliessen lassen.

Aus Vorstehendem ergeben sich daher als muthmaßliche Gemengtheile des Hockenberger Gesteins:

26,93 Oligoklas	} als Grundmasse;
25,05 Pyroxen	
38,73 glasiger Feldspath in Krystallen der Grundmasse porphyrtartig inne liegend;	
5,69 Magneteisen;	
1,84 Chlorophäit;	
1,64 Apatit-Nadeln.	
<hr/> 99,88.	

Die folgende Tabelle giebt eine Uebersicht der gefundenen und berechneten Zahlen-Werthe.

Gestein des Hockenberges bei Neurode in Schlesien. Sp. Gew. bei 4° C. = 2,768 — 2,778.

Die Analyse ergab:	Apatit $\left\{ \begin{array}{l} \text{Fl} \\ \text{Cl} \end{array} \right\} + 3\text{Ca}^s\text{P}$	Chlorophaeit $(\text{Fe}, \text{Mg})\text{Si} + 6\text{H}$	Magnetit Fe Fe	Glas. Feldsp. $\text{R Si} + \text{R Si}^3$	Oligoklas $\text{R Si} + \text{R Si}^2$	Pyroxen	Summa
Si 56,52 mit 0	mit 0	0,63 mit 0	mit 0	26,11 mit 0	16,93 mit 0	12,85 mit 0	56,52
Al 13,53	29,35	0,33	13,56	7,25	6,28	6,67	29,35
Fe 12,56	6,32	0,41	5,30 ¹⁾	3,39	2,93	6,85	13,53
Ca 5,91	2,79	0,09	1,18	0,42	1,02	1,52	6,32
Mg 2,79	0,91 ¹⁾	0,05	0,35	0,12	0,29	2,96	12,56
K 3,59	1,11	0,02	3,59	0,14	0,95	1,11	2,79
Na 3,71	0,61	0,61	1,01	0,26	0,69	0,61	5,31
P 0,70	0,95	0,70	0,75	0,66	0,70	0,95	2,79
H 0,39	0,39	0,39	0,39	0,39	0,39	0,39	1,51
Fl 0,81	0,81	0,81	0,81	0,81	0,81	0,81	3,71
Cl 0,06 ¹⁾	0,06 ¹⁾	0,06 ¹⁾	0,06 ¹⁾	0,06 ¹⁾	0,06 ¹⁾	0,06 ¹⁾	0,95
1,64 ¹⁾	1,64 ¹⁾	1,64 ¹⁾	1,64 ¹⁾	1,64 ¹⁾	1,64 ¹⁾	1,64 ¹⁾	0,70
1,65	1,65	1,65	1,65	1,65	1,65	1,65	0,39
1,10	1,10	1,10	1,10	1,10	1,10	1,10	0,75
1,57	1,57	1,57	1,57	1,57	1,57	1,57	0,66
1808	1808	1808	1808	1808	1808	1808	0,06
25,05	25,05	25,05	25,05	25,05	25,05	25,05	99,86
12,70	12,70	12,70	12,70	12,70	12,70	12,70	44,06

1) Es entsprechen hier 0,10 Ca = 0,13 Ca $\left\{ \begin{array}{l} \text{Fl} \\ \text{Cl} \end{array} \right\}$, d. i. 0,03 O = 0,06 (Fl + Cl).

2) Es ist 5,69 Fe Fe = 5,30 Fe + 0,39 O.

VII. *Ueber die Zersetzung unlöslicher Salze vermittelst der Lösungen auflöslicher Salze;*
von Heinrich Rose.

(Schluß.)

IV. Ueber die Zersetzung des schwefelsauren Bleioxyds vermittelst der kohlensauren Alkalien.

Schon bei gewöhnlicher Temperatur wird das schwefelsaure Bleioxyd durch Lösungen von kohlensaurem Kali und Natron vollständig und in kurzer Zeit zersetzt. Das ausgewaschene kohlensaure Bleioxyd löst sich vollständig in Essigsäure und in verdünnter Salpetersäure; in der verdünnten Lösung wird durch salpetersaure Baryterde keine Schwefelsäure angezeigt.

Die kohlensauren Alkalien lösen aber eine nicht ganz geringe Menge von Bleioxyd schon bei der gewöhnlichen Temperatur auf, und durch Schwefelammonium wird daher in der Lösung Schwefelblei gefällt.

Auch die zweifach-kohlensauren Alkalien zersetzen bei gewöhnlicher Temperatur das schwefelsaure Bleioxyd vollkommen. Die Lösung enthält aber kein Bleioxyd gelöst, und wird daher durch Schwefelammonium nicht gebräunt.

Die frisch bereitete Lösung des kohlensauren Ammoniaks verhält sich gegen schwefelsaures Bleioxyd wie die Lösungen der zweifach-kohlensauren Alkalien. Es findet schon bei gewöhnlicher Temperatur eine vollständige Zersetzung statt, und es löst sich nichts vom Bleioxyd auf. Man hat daher oft zu technischen Zwecken sich des kohlensauren Ammoniaks bedient, um das in großen Mengen als Nebenproduct erhaltene schwefelsaure Bleioxyd in kohlensaures Bleioxyd zu verwandeln.

Durch das kohlensaure Ammoniak, das als eine Verbindung von neutralem und von zweifach-kohlensaurem Ammoniak betrachtet werden kann, wird das schwefelsaure

Bleioxyd in neutrales kohlen-saures Bleioxyd, oder fast darin verwandelt. Es enthält bei 100° C. getrocknet im Hundert 85,51 Proc. Bleioxyd und 15,55 Kohlensäure, deren Sauerstoffmengen sich wie 5,99 zu 11,31 verhalten. Die Menge des Bleioxydhydrats darin kann daher nur sehr gering seyn.

Neutrales kohlen-saures Bleioxyd wird, wie zu erwarten war, durch eine Lösung von schwefelsaurem Kali nicht zer-setzt, weder in der gewöhnlichen Temperatur, noch auch durchs Kochen. Die filtrirte Flüssigkeit giebt mit Queck-silberchlorid keine braunrothe Fällung, und wird auch nicht durch Schwefelammonium gebräunt, enthält daher kein Bleioxyd aufgelöst.

Trennung des Bleioxyds von der Baryterde.

Wie die Strontianerde und die Kalkerde in ihren Verbindungen mit Schwefelsäure, so suchte ich auch Bleioxyd von der Baryterde mittelst der kohlen-sauren Alkalien zu trennen.

Wegen der, wenn auch geringen Löslichkeit des Bleioxyds in den Lösungen der einfach-kohlen-sauren Alkalien, war vorauszusehen, daß die Trennung durch dieselben keine genaue seyn konnte. Das zeigte auch der Erfolg.

Wurde schwefelsaures Bleioxyd mit schwefelsaurer Baryterde gemeinschaftlich mit einer Lösung von kohlen-saurem Kali bei der gewöhnlichen Temperatur behandelt, so enthielt die filtrirte Flüssigkeit kleine Mengen von Bleioxyd, ebenso die Fällung von schwefelsaurer Baryterde, wenn aus jener die Schwefelsäure mittelst eines Baryterdesalzes gefällt wurde. Aber auch nachdem in dem ungelösten Rückstande das kohlen-saure Bleioxyd durch verdünnte Salpetersäure aufgelöst worden, konnte in der ausgewaschenen schwefelsauren Baryterde noch etwas Bleioxyd nachgewiesen werden. Die Trennung war aber in quantitativer Hinsicht eine so annähernde, daß man sich ihrer wenigstens bei qualitativen Untersuchungen mit Vortheil wird bedienen können.

Bessere, aber auch nicht ganz vollkommen genaue Re-

sultate gab die Trennung vermittelt der Lösung des kohlensauren Ammoniaks. Mit einer frisch bereiteten Lösung dieses Salzes wurden 1,629 Grm. schwefelsaurer Baryterde und 2,211 Grm. schwefelsaures Bleioxyd bei gewöhnlicher Temperatur behandelt. Der mit der Lösung des Salzes ausgewaschene Rückstand hinterließ nach der Behandlung mit verdünnter Salpetersäure 1,586 Grm. schwefelsaure Baryterde; also 0,043 Grm. weniger als angewandt wurde. Die vom unlöslichen Rückstand getrennte Flüssigkeit gab, nachdem sie sauer gemacht worden, durch Chlorbaryum, 1,745 Grm. schwefelsaure Baryterde, die 0,599 Grm. Schwefelsäure enthalten, während die im angewandten schwefelsauren Bleioxyd enthaltene Menge nur 0,584 Grm. beträgt. Die fehlenden 0,015 Grm. entsprechen aber genau 0,043 Grm. schwefelsaurer Baryterde, welche gemeinschaftlich mit dem schwefelsauren Bleioxyd durch das kohlensaure Ammoniak zersetzt worden sind.

Weniger genau war die Trennung vermittelt einer frisch bereiteten Lösung von zweifach-kohlensaurem Natron. Es wurde dadurch noch etwas mehr schwefelsaure Baryterde zersetzt, und die unzersetzte enthielt noch eine Spur von Bleioxyd.

V. Ueber die Zersetzung der chromsauren Baryterde vermittelt der kohlensauren Alkalien.

Die Verbindungen der Schwefelsäure mit der Strontianerde, der Kalkerde und dem Bleioxyd sind im Wasser nicht ganz unlöslich; ihr Verhalten daher gegen Lösungen kohlensaurer Alkalien ist wegen dieser Löslichkeit sehr verschieden von dem der schwefelsauren Baryterde, welche wir als unlöslich im Wasser betrachten. Die chromsaure Baryterde ist im Wasser unlöslich; sie ähnelt daher in ihrem Verhalten gegen kohlensaure Alkalien dem der schwefelsauren Baryterde, jedoch nur in einiger Hinsicht, während sie in anderer davon abweicht.

Wird chromsaure Baryterde bei gewöhnlicher Temperatur mit einer Lösung von kohlensaurem Natron behandelt,

so findet eine wiewohl schwache und langsame Zersetzung statt, und die Lösung des kohlensauren Alkalis färbt sich stark gelb; die Einwirkung hört aber auf, wenn sich eine gewisse Menge von chromsaurem Alkali gebildet hat. Gießt man dann die gelbe alkalische Flüssigkeit vom Ungelösten ab, und ersetzt sie durch eine neue Lösung von kohlensaurem Alkali, so wird dieses von Neuem gelb gefärbt, und durch öftere Wiederholung dieses Verfahrens kann man es endlich, aber doch erst nach sehr langer Zeit, dahin bringen, daß neue Lösungen von kohlensaurem Natron sich nicht mehr gelb färben, und die chromsaure Baryterde vollständig in kohlensaure Baryterde umgewandelt ist.

Bei weitem schneller erfolgt die Zersetzung der chromsauren Baryterde durch eine Lösung von kohlensaurem Natron, wenn diese kochend angewandt wird. Wenn dann nach Abgießen des gebildeten chromsauren Alkalis das Ungelöste von neuem mit kohlensaurer Natronlösung gekocht wird, so ist durch diese zweimalige Behandlung eine vollständige Zersetzung der chromsauren Baryterde erfolgt, und diese vollständig in kohlensaure verwandelt worden.

Bei der langsamen Zersetzung der chromsauren Baryterde durch kohlensaures Alkali bei gewöhnlicher Temperatur war vor auszusehen, daß jene nicht durch ein einfaches Atomgewicht von letzterem vollständig zersetzt werden könne.

Es wurde ein Atomgewicht von chromsaurer Baryterde, 3,000 Grm. mit der Lösung von einem Atomgewicht von kohlensaurem Natron, 1,252 Grm. in 8 Loth Wasser zwei Stunden hindurch gekocht, und digerirt, das Ganze fast bis zur Trockniß verdampft, und mit derselben Menge von heißem Wasser übergossen. Die filtrirte alkalische Lösung wurde sauer gemacht, mit Schwefelwasserstoffgas behandelt, und aus der Lösung durch Ammoniak 0,130 Grm. Chromoxyd erhalten. Es sind also erhalten worden:

				At.
Chromsaure Baryterde	2,574 Grm.	oder 60,54 Proc.	6	
Kohlensaure Baryterde	0,329	" "	7,74	1
Chromsaures Natron	0,274	" "	6,44	1
Kohlensaures Natron	1,075	" "	25,28	6
	4,252.		100,00.	

Von 7 Atomen der chromsauren Baryterde ist daher bei diesem Versuche nur 1 Atom zersetzt und in kohlensaure Baryterde verwandelt worden.

Dieselben Mengen der chromsauren Baryterde und des kohlensauren Natrons wurden nach dem Mengen zusammen-geschmolzen. Das Salzgemenge schmilzt sehr leicht. Das Erkalte wurde mit Wasser von der gewöhnlichen Temperatur übergossen, und das Ungelöste mit kaltem Wasser ausgewaschen. Aus der alkalischen Lösung wurden nach demselben Verfahren, wie beim ersten Versuche, nur 0,049 Grm. Chromoxyd erhalten. Es waren also entstanden:

				At.
Chromsaure Baryterde	2,840 Grm.	oder 66,79 Proc.	20	
Kohlensaure Baryterde	0,124	" "	2,92	1
Chromsaures Natron	0,103	" "	2,42	1
Kohlensaures Natron	1,185	" "	27,87	20
	4,252.		100,00.	

Diese auffallend geringere Zersetzbarkeit der chromsauren Baryterde durch Schmelzen mit kohlensaurem Natron als durch das Kochen mit einer Lösung desselben ist bemerkenswerth, und vollkommen abweichend von dem Verhalten der schwefelsauren Baryterde gegen kohlensaure Alkalien.

Die Zersetzung der chromsauren Baryterde durch kohlensaures Alkali auf nassem Wege wird vollständig verhindert, wenn zu der Lösung des letzteren eine hinreichende Menge von neutralem chromsauren Alkali hinzugefügt wird. Lösungen von chromsaurem und kohlensaurem Kali sehr lange Zeit hindurch mit chromsaurer Baryterde bei gewöhnlicher Temperatur in Berührung gelassen, konnten in letzterer nicht die Bildung der kleinsten Mengen von kohlen-

saurer Baryterde veranlassen, und von letzterer erzeugt sich auch keine Spur, wenn das Ganze längere Zeit hindurch gekocht wird.

Dagegen verwandelt sich kohlen saure Baryterde ganz vollständig in chromsaure Baryterde, wenn sie bei gewöhnlicher Temperatur längere Zeit mit einer Lösung von neutralem chromsauren Kali behandelt wird. Wird dann das Ganze lange gekocht, so entsteht in der gebildeten chromsauren Baryterde durch das entstandene kohlen saure Kali wiederum etwas kohlen saure Baryterde, wenn nicht ein hinreichender Ueberschuß von chromsaurem Kali vorhanden war.

Wir sehen also, daß die chromsaure Baryterde sich wesentlich in ihrem Verhalten gegen Lösungen kohlen saurer Alkalien von dem der schwefelsauren Strontianerde, der schwefelsauren Kalkerde und des schwefelsauren Bleioxyds unterscheidet, indem letztere leicht und vollständig durch dieselben zersetzt werden, ohne daß die Gegenwart von schwefelsaurem Alkali dabei so hemmend wirkt wie bei der Zersetzung der chromsauren Baryterde die Gegenwart des chromsauren Kalis. Jene schwefelsauren Salze werden ferner nicht aus den entsprechenden kohlen sauren erzeugt, wenn letztere mit schwefelsaurem Alkali behandelt werden, während die kohlen saure Baryterde durch eine Lösung von chromsaurem Alkali sich in chromsaure Baryterde verwandelt.

Die Analogie zwischen dem Verhalten der schwefelsauren und der chromsauren Baryterde zeigt sich in dem Verhalten gegen kohlen saure Alkalien darin, daß beide auch durch Kochen mit Lösungen kohlen saurer Alkalien nicht zersetzt werden können, wenn eine hinreichende Menge von schwefelsaurem oder chromsaurem Alkali vorhanden ist, und daß die kohlen saure Baryterde in schwefelsaure und in chromsaure umgewandelt wird, wenn sie mit Lösungen schwefelsaurer und chromsaurer Alkalien in Berührung kommt.

Der Unterschied zwischen der schwefelsauren und chrom-

sauren Baryterde besteht darin, daß letztere bei gewöhnlicher Temperatur ungleich mehr durch die Lösungen kohlen-saurer Alkalien zersetzt wird, als erstere, und daß sie durchs Schmelzen mit kohlensaurer Alkalien weniger zersetzt wird, als durchs Kochen mit den Lösungen derselben.

VI. Ueber die Zersetzung der selensauren Baryterde vermittelst der kohlensauren Alkalien.

Die selensaure Baryterde wird schon bei gewöhnlicher Temperatur durch eine Lösung von kohlensaurem Natron zersetzt. Als ich sie 24 Stunden damit in Berührung liefs, war die Zersetzung eine ganz vollständige. Dieses von dem der schwefelsauren Baryterde abweichende Verhalten rührt von einer geringen Löslichkeit der selensauren Baryterde im Wasser her. Hat man sie mit Wasser von gewöhnlicher oder erhöhter Temperatur behandelt, so löst dieselbe so viel auf, daß in der filtrirten Flüssigkeit durch verdünnte Schwefelsäure eine geringe Trübung hervorgebracht wird. Noch weit mehr wird von der selensauren Baryterde gelöst, wenn sie mit verdünnten Säuren behandelt wird.

Ob durch das verschiedene Verhalten der selensauren und der schwefelsauren Baryterde gegen eine Lösung von kohlensaurem Alkali eine gute quantitative Trennung beider bewirkt werden kann, wie es sehr wahrscheinlich ist, habe ich nicht näher untersucht.

VII. Ueber die Zersetzung der oxalsauren Kalkerde vermittelst der kohlensauren Alkalien.

Wird die oxalsaure Kalkerde bei gewöhnlicher Temperatur mit einer Lösung von kohlensaurem Alkali behandelt, so findet eine Zersetzung, aber keine vollständige statt. Man muß sehr oft die Flüssigkeit abgiefsen, und dieselbe durch eine neue Lösung des kohlensauren Alkalis ersetzen, wenn endlich eine vollständige Zersetzung bei gewöhnlicher Temperatur erfolgen soll. Die Gegenwart des entstandenen oxalsauren Alkalis wirkt also hemmend auf die

Zersetzung der oxalsauren Kalkerde. — Die Zersetzung erfolgt leichter, wenn kohlen-saures Kali, als wenn kohlen-saures Natron angewendet wird, schon wegen der großen Schwerlöslichkeit des neutralen oxalsauren Natrons.

Wird indessen oxalsaure Kalkerde mit einer hinreichenden Menge einer Lösung von kohlen-saurem Alkali gekocht, so erfolgt schnell und schon durch einmalige Behandlung eine vollständige Zersetzung. Diese geschieht nicht nur bei Anwendung von kohlen-saurem Kali, sondern auch von kohlen-saurem Natron.

Die oxalsaure Kalkerde bleibt aber unverändert, wenn dieselbe mit einer Lösung von kohlen-saurem Kali, zu welcher neutrales oxalsaures Kali gesetzt worden ist, gekocht wird. Die Gegenwart des letzteren, wenn es in hinreichender Menge vorhanden ist, verhindert vollständig die Erzeugung der geringsten Menge von kohlen-saurer Kalkerde.

Um das verschiedene Verhalten der oxalsauren Kalkerde gegen Lösungen von kohlen-saurem Alkali bei gewöhnlicher und erhöhter Temperatur bei einem einfachen atomistischen Verhältnisse beider Salze kennen zu lernen, wurden einige Untersuchungen angestellt.

Es wurde zu den Versuchen eine oxalsaure Kalkerde im lufttrocknen Zustande angewandt, von welcher 0,978 Grm. nach der Verwandlung in Kalkerde mittelst einer Weifsgluht 0,373 Grm. davon lieferten. Das Salz enthielt also eine Spur mehr Wasser als 1 Atom von demselben. 3,580 Grm. dieser wasserhaltigen oxalsauren Kalkerde entsprechen also 3,114 Grm. trockner oxalsaurer Kalkerde. Sie wurden mit einer Lösung von 3,357 Grm. kohlen-sauren Kali (einem Atomgewicht) in 8 Loth Wasser von gewöhnlicher Temperatur übergossen, und das Ganze unter öfterem Umrühren 36 Stunden in Berührung gelassen. Nach dem Filtriren wurde das Ungelöste mit kaltem Wasser ausgewaschen, und die Lösung durch Chlorwasserstoffsäure sauer gemacht, gekocht, nach dem Erkalten mit Ammoniak übersättigt, wobei sie klar blieb, und mit Chlorcalcium gefällt. Die erhaltene oxalsaure Kalkerde gab nach dem Weifsglühen

0,170 Grm. Kalkerde, die 0,503 Grm. oxalsaurem Kali entsprechen. Durch den Versuch waren also erhalten worden:

				At.
Oxalsaure Kalkerde	2,726 Grm. oder	42,13 Proc.		15
Kohlensaure Kalkerde	0,303 " "	4,68 " "		2
Oxalsaures Kali	0,503 " "	7,77 " "		2
Kohlensaures Kali	2,939 " "	45,42 " "		15
	6,471.	100,00.		

Es sind also bei der Behandlung bei gewöhnlicher Temperatur von 17 Atomen der beiden angewandten Salze daher nur zwei zersetzt, und 15 Atome der oxalsauren Kalkerde durch die gebildeten 2 Atome des oxalsauren Kalis gegen die Zersetzung vermittelt des kohlensauren Kalis geschützt worden.

Bei einem zweiten Versuche wurden dieselben Gewichtsmengen der beiden Salze mit derselben Menge Wasser gekocht, und das Ganze stark, beinahe bis zur Trockniss, eingedampft, dann wieder mit 8 Loth Wasser gekocht, und filtrirt. Als die Lösung durch Chlorwasserstoffsäure sauer gemacht, gekocht und durch Ammoniak übersättigt wurde, entstand ein geringer Niederschlag, der nach dem Glühen aus 0,004 Grm. Kalkerde bestand. Gemeinschaftlich mit dem oxalsauren Kali hatte sich also beim Kochen eine geringe Menge von oxalsaurer Kalkerde gelöst. Die Flüssigkeit wurde wiederum durch Chlorwasserstoffsäure sauer gemacht, erhitzt, mit Ammoniak übersättigt und mit Chlorcalciumlösung versetzt. In der Weisgluth erhitzt gab der Niederschlag 0,855 Grm. Kalkerde. Es hatten sich also gebildet:

				At.
Oxalsaure Kalkerde	1,165 Grm. oder	18,00 Proc.		3
Kohlensaure Kalkerde	1,523 " "	23,54 " "		5
Oxalsaures Kali	2,527 " "	39,05 " "		5
Kohlensaures Kali	1,256 " "	19,41 " "		3
	6,471.	100,00.		

Beim Kochen hatten sich also von 8 Atomen der oxalsauren Kalkerde 5 zersetzt; es hatte sich also mehr als

die fünffache Menge von kohlensaurer Kalkerde und vom oxalsauren Kali gebildet, als bei gewöhnlicher Temperatur.

Wird kohlensaure Kalkerde bei gewöhnlicher Temperatur mit einer Lösung von neutralem oxalsaurem Kali behandelt, so wird viel davon in oxalsäure Kalkerde verwandelt und es bildet sich kohlensaures Kali. Setzt man aber zu der Lösung des oxalsauren Kalis kohlensaures Kali, so wird die Bildung der oxalsauren Kalkerde ganz verhindert.

Wird kohlensaure Kalkerde mit einer Lösung von oxalsaurem Kali gekocht, so wird sehr viel oxalsäure Kalkerde erzeugt; aber wenn man auch nach dem Kochen die Flüssigkeit von dem Ungelösten abgießt, durch eine neue Lösung von oxalsaurem Kali ersetzt, und dies sehr oft wiederholt, so scheint es nicht möglich zu seyn, die ganze Menge der kohlensauren Kalkerde leicht und vollständig in oxalsäure zu verwandeln.

VIII. Ueber die Zersetzung des oxalsauren Bleioxyds vermittelt der kohlensauren Alkalien.

Wird oxalsaures Bleioxyd bei gewöhnlicher Temperatur mit einer Lösung von kohlensaurem Kali behandelt, so löst sich dadurch Bleioxyd. Gießt man nach einiger Zeit die Flüssigkeit vom Ungelösten ab, und ersetzt sie durch eine neue Lösung von kohlensaurem Kali, so findet schon bei gewöhnlicher Temperatur eine vollständige Zersetzung statt, und das erzeugte kohlensaure Bleioxyd enthält nach dem Auswaschen keine Oxalsäure.

Etwas langsamer, aber ebenso vollständig wie durch kohlensaures Kali erfolgt bei gewöhnlicher Temperatur die Zersetzung des oxalsauren Bleioxyds vermittelt einer Lösung von kohlensaurem Natron, was unstreitig von der Schwerlöslichkeit des oxalsauren Natrons herrührt.

Wenn es erlaubt ist von diesen wenigen Beispielen allgemeine Schlüsse über die Zersetzung unlöslicher und

sehr schwer löslicher Salze durch lösliche zu ziehen, so ergibt sich, daß wenn die Zersetzungen den gewöhnlich angenommenen Verwandtschaftsgesetzen nicht entsprechen, dieß darin hauptsächlich seinen Grund hat, daß das gebildete lösliche Salz auf das erzeugte unlösliche ein Zersetzungsvermögen auszuüben im Stande ist, und dadurch die gänzliche Zersetzung hemmt, welches Hemmniss nur dadurch aufgehoben werden kann, daß man die Lösung des entstandenen löslichen Salzes entfernt, und durch eine neue Lösung des zersetzenden Salzes ersetzt. Wo keine solche zersetzende Wirkung des entstandenen löslichen Salzes auf das gebildete unlösliche stattfindet, erfolgt auch die Zersetzung mehr den gewöhnlichen Verwandtschaftsgesetzen gemäß. Da kohlen-saures Alkali schwefelsaure Baryterde ebenso zersetzt wie schwefelsaures Alkali die kohlen-saure Baryterde, so kann durch gleiche Atomgewichte von kohlen-saurem Alkali und schwefelsaurer Baryterde und durch gleiche Atomgewichte von schwefelsaurem Alkali und von kohlen-saurer Baryterde nur eine sehr unvollständige Zersetzung entstehen. Da aber wohl kohlen-saures Alkali die schwefelsaure Strontianerde zersetzen kann, nicht aber schwefelsaures Alkali die kohlen-saure Strontianerde, so erfolgt im ersteren Falle eine schon ziemlich vollständige Zersetzung, wenn gleiche Atomgewichte beider Salze angewandt werden. Aus demselben Grunde findet eine beinahe vollständige Zersetzung auch bei gleichen Atomgewichten von kohlen-saurem Alkali und von schwefelsaurer Kalkerde so wie von schwefelsaurem Bleioxyd statt.

Daß in diesen Fällen die entstandenen Verbindungen der Kohlensäure mit der Strontianerde, mit der Kalkerde und mit dem Bleioxyd durch das erzeugte schwefelsaure Alkali nicht zersetzt werden, hängt mit der, wenn auch nur geringen Löslichkeit der schwefelsauren Strontianerde, der schwefelsauren Kalkerde und des schwefelsauren Bleioxyds zusammen. Denn so wie die geringsten Mengen dieser schwefelsauren Verbindungen sich bilden, und in der Flüssigkeit sich lösen würden, könnten sie nicht der zersetzenden

den Wirkung des gleichzeitig erzeugten kohlensauren Alkalis widerstehen.

Die Zersetzung von gleichen Atomgewichten von kohlensaurem Alkali und von schwefelsaurer Kalkerde oder von schwefelsaurer Strontianerde giebt deshalb eine nicht ganz vollständige Zersetzung, sondern nur eine annähernde, weil besonders die Verwandtschaft des entstandenen schwefelsauren Alkalis auf den Theil der schwer löslichen schwefelsauren Erde, welcher noch nicht zersetzt worden, hemmend wirkt, welche Verwandtschaft erst durch Zusatz von etwas mehr kohlensaurem Alkali überwunden werden kann. Da gerade das schwefelsaure Kali zur schwefelsauren Kalkerde eine nicht geringe Verwandtschaft haben muß, indem beide in einem einfachen Atomverhältniß verbunden, ein ausgezeichnetes Doppelsalz bilden ¹⁾, so wurden als nachträglicher Versuch gleiche Atomgewichte beider Salze der Zersetzung unterworfen, und mit Wasser gekocht. Es wurde eine wasserhaltige schwefelsaure Kalkerde angewandt, die durch gelindes Erhitzen 20,8 Proc. Wasser verlor. 3,051 Grm. derselben, und 2,449 Grm. kohlensaures Kali mit 16 Loth Wasser übergossen, wurden 1½ Stunden gekocht, und das Ungelöste mit heißem Wasser ausgewaschen. Das Waschwasser enthielt aber nach sehr langem Waschen noch schwefelsaure Kalkerde, aus welchem Umstände sich schon ergab, daß die Zersetzung keine ganz vollständige gewesen. Das Auswaschen wurde daher unterbrochen; der sehr schwach geglühte Rückstand wog 1,750 Grm. Das Aequivalent der angewandten Menge von schwefelsaurer Kalkerde an kohlensaure Kalkerde ist 1,775 Grm. Bei der Behandlung des Rückstandes mit Chlorwasserstoffsäure blieb etwas schwefelsaure Kalkerde ungelöst, dessen Menge durch Zusatz von Alkohol zur Lösung um etwas vermehrt wurde. Sie betrug, schwach geglüht, 0,056 Grm., so daß also 1,694 Grm. kohlensaure Kalkerde sich bei der Zersetzung erzeugt hatten. Diese entsprechen 2,304 Grm. (wasserfreier) schwefelsaurer Kalk-

1) Pogg. Ann. Bd. 93, S. 594.

erde; es waren also bei der Zersetzung 0,111 Grm. (wasserfreier) schwefelsaurer Kalkerde oder 4,55 Proc. der Zersetzung durch kohlen-saures Kali entgangen. Diese Menge ist übrigens geringer, als die Menge der schwefelsauren Strontianerde, die der Zersetzung durch ein gleiches Atomgewicht von kohlen-saurem Alkali entgeht¹⁾. — Durchs Schmelzen gleicher Atomgewichte von schwefelsaurer Kalkerde und von kohlen-saurem Kali wurden keine entscheidende Resultate erhalten, da beim Zusammenschmelzen die kohlen-saure Kalkerde zu leicht einen Theil und endlich fast ganz ihre Kohlensäure verlor, und die Masse dadurch bei Rothgluht unschmelzbar wurde.

Wenn nun aber auch bei der Zersetzung ganz unlöslicher Salze z. B. der schwefelsauren Baryterde durch lösliche, z. B. durch kohlen-saure Alkalien, die Zersetzung hauptsächlich durch die entgegengesetzte Wirkung des entstandenen löslichen Salzes auf das gebildete unlösliche gehemmt wird, so ist diese Hemmung wohl die hauptsächlichste, kann aber, wie ich dieß gezeigt habe, nicht die alleinige seyn. Im Anfange dieser Abhandlung hielt ich bei der Zersetzung der schwefelsauren Baryterde durch kohlen-saures Alkali die Verwandtschaft des löslichen schwefelsauren Alkalis zur noch nicht zersetzten schwefelsauren Baryterde für das wichtigste Hinderniß der gänzlichen Zersetzung²⁾. Wenn indessen diese Verwandtschaft unstreitig störend einwirkt, so ist sie nach meiner jetzigen Ansicht nicht das Haupthinderniß. Denn eine ähnliche Verwandtschaft findet zwischen schwefelsaurem Alkali und der schwefelsauren Kalkerde und der schwefelsauren Strontianerde auch, und gewiß noch mehr statt, da wir Verbindungen dieser im krystallinischen und krystallisirten Zustande kennen, während uns eine Verbindung von schwefelsaurem Alkali und schwefelsaurer Baryterde im festen Zustande noch ganz unbekannt ist, dieselbe sich also schwieriger bilden oder leichter durch Wasser zersetzen muß, als jene.

1) Pogg. Ann. Bd. 95, S. 285.

2) Pogg. Ann. Bd. 94, S. 486.

Aber die Verwandtschaft des schwefelsauren Alkalis zur schwefelsauren Strontianerde und zur schwefelsauren Kalkerde wirkt nur wenig störend bei der Zersetzung derselben durch kohlen-saures Alkali; kann überhaupt nur bemerkt werden, wenn gleiche Atomgewichte beider Salze angewandt werden, und wird leicht überwunden, wenn eine nur geringe Menge von kohlen-saurem Alkali im Uebermaafs hinzugefügt wird.

Die Gegenwart des schwefelsauren Alkalis bei der Zersetzung der schwefelsauren Baryterde durch kohlen-saures Alkali wirkt also vorzüglich dadurch hemmend, dafs dasselbe die kohlen-saure Baryterde zu zersetzen vermag; und die gänzliche Zersetzung der schwefelsauren Baryterde findet daher leicht statt, wenn man die Lösung desselben vom Ungelösten entfernt ¹⁾.

Aus den früher mitgetheilten Untersuchungen ergibt sich, dafs bei Zersetzung der schwefelsauren Baryterde durch kohlen-saures Alkali bei verschiedenen Temperaturen, beim Kochen mit Wasser oder durchs Schmelzen sehr verschiedene Resultate erhalten werden können. Aber in einem Falle hält die Zersetzung des kohlen-sauren Alkalis und der schwefelsauren Baryterde der des schwefelsauren Alkalis und der kohlen-sauren Baryterde so das Gleichgewicht, dafs bei Anwendung gleicher Atomgewichte beider Salze gerade die Hälfte zersetzt wird, und die andere Hälfte unzersetzt bleibt. Es findet diefs statt, wenn gleiche Atomgewichte von kohlen-saurem Kali und von schwefelsaurer Baryterde bei nicht zu starker Rothgluht zusammenge-

- 1) Nachdem diese Abhandlung schon gedruckt war, erhielt ich von Hrn. M. Martens aus Löwen eine Abhandlung aus dem 6ten Bande des Bulletins der Akademie zu Brüssel über den Einfluß der Masse der Körper auf die chemischen Reactionen, die mir bisjetzt unbekant geblieben ist. In dieser Abhandlung findet sich folgende Stelle: »Wenn man daher eine gänzliche Zersetzung eines unlöslichen Salzes erhalten will, so muß man es nach und nach mit neuen Antheilen des zur Zersetzung bestimmten löslichen Salzes kochen, und es so dem steigenden Einfluß des löslichen Salzes entziehen, welches sich durch seine Zersetzung gebildet hat.«

schmolzen werden, und man die geschmolzene Masse mit Wasser von der gewöhnlichen Temperatur behandelt.

Wie sich gegen kohlensaure Alkalien die schwefelsaure Baryterde verhält, so verhalten sich in der meisten Hinsicht ähnlich die chromsaure Baryterde und die oxalsaure Kalkerde, Salze, welche wir für unlöslich im Wasser halten, und welche gerade wegen dieser ihrer Unlöslichkeit der Zersetzung durch ein gleiches Atomgewicht des kohlensauren Alkalis widerstehen. Und hierin besteht gerade ein Unterschied zwischen den unlöslichen und den nur schwerlöslichen Salzen; diese werden dadurch fast, wenn auch noch nicht ganz vollständig zersetzt, aber ein nur kleiner Ueberschuss des kohlensauren Alkalis würde die gänzliche Zersetzung bedingen.

Nicht alle unlöslichen Salze indessen verhalten sich gegen die Lösungen der kohlensauren Alkalien wie die schwefelsaure Baryterde, die chromsaure Baryterde und die oxalsaure Kalkerde. Es sind namentlich viele unlösliche phosphorsaure Salze, welche der vollständigen Zersetzung durch kohlensaure Alkalien mit großer Hartnäckigkeit widerstehen, wenn das Verfahren auf sie angewandt wird, durch welches bei der schwefelsauren Baryterde, der chromsauren Baryterde und der oxalsauren Kalkerde die gänzliche Zerlegung leicht gelingt. Es ist mir nicht gelungen, sowohl bei gewöhnlicher Temperatur als auch durchs Kochen die phosphorsaure Kalkerde durch eine Lösung von kohlensaurem Natron gänzlich zu zerlegen, wenn auch nach längerer Behandlung vielmals die abgegossene Flüssigkeit durch eine neue Lösung von kohlensaurem Alkali ersetzt wurde. Es bilden sich in diesem Falle Doppelverbindungen von phosphorsaurer und kohlensaurer Kalkerde, wie wir sie in den Knochen antreffen, in denen die beiden Salze mit solcher Verwandtschaft verbunden sind, daß sie der Zersetzung durch kohlensaures Alkali widerstehen. — Noch mehr widersteht die pyrophosphorsaure Kalkerde der Zersetzung vermittelt einer Lösung von kohlensaurem Natron,

wie ich dieß schon vor längerer Zeit gezeigt habe ¹⁾. — Auch die phosphorsaure Ammoniak-Magnesia läßt sich nur unvollständig durch eine Lösung von kohlsaurem Natron zersetzen.

VIII. *Ueber die Abhängigkeit zwischen chemischer Zusammensetzung, specifischem Gewichte und Krystallform bei den Carbonspathen;*
von F. H. Schröder,

Collaborator am Gymnasium Andreanum in Hildesheim.

Es ist schon längst anerkannt, daß bei der isomorphen Reihe der Carbonspathen ein Zusammenhang zwischen Atomvolumen ²⁾ und Krystallform vorhanden ist, daß nämlich der Polantenwinkel des Hauptrhomboëders desto stumpfer ist, je geringer das Atomvolumen ist. Kopp hat diesen Zusammenhang (Pogg. Ann. 52) durch eine empirische Formel dargestellt. Auf einen andern Zusammenhang macht Rammelsberg aufmerksam (conf. Graham-Otto's Lehrbuch der Chemie, 2te Aufl. S. 627), daß nämlich bei dem Bitterspath $= \text{Ca}\ddot{\text{C}} + \text{Mg}\ddot{\text{C}}$, dessen Atomvolumen daher das arithmetische Mittel des Atomvolumens dieser beiden Bestandtheile sey, die Größe des Rhomboëderwinkels ebenfalls genau das arithmetische Mittel von der Größe desselben beim Kalkspath und beim Bitterspath sey, nämlich

$$\frac{105^{\circ} 5' + 107^{\circ} 25'}{2} = 106^{\circ} 15'.$$

1) Pogg. Ann. Bd. 76, S. 230.

2) Die Bezeichnung »Äquivalentvolumen« ist freilich richtiger, aber auch unbequemer, und entbehrt aller Anschaulichkeit, während das bezeichnendere Wort »Molecularvolumen« nicht unmittelbar an das Äquivalentgewicht erinnert. Wir gebrauchen deshalb hier die der strengen Vorkritik nach nur für die Elemente zulässigen Bezeichnungen »Atomgewicht« und »Atomvolumen«.

Nach derselben Analogie, aber ohne Rammelsberg's Namen, hat Quenstedt in seinem Handbuche der Mineralogie S. 238 ein allgemeines Gesetz aufgestellt und dasselbe zur Berechnung z. B. des Rhomboöderwinkels von kohlen-saurem Bleioxyd angewandt, ohne die Gültigkeit des Gesetzes weiter an gehörig untersuchten Mineralien aus dieser Gruppe zu prüfen. Eine derartige Prüfung ist aber bei Aufstellung eines solchen Gesetzes unerlässlich, wenn sie auch schwieriger ist als die Berechnung von Beispielen, die zunächst kein Interesse haben, und deren Resultat nicht durch die Erfahrung controlirt werden kann. Die Anwendung eines rein empirischen Gesetzes außerhalb der Gränzen, für welche es durch die Beobachtung bestätigt ist, ist ausserdem durchaus unzulässig.

Im Folgenden wollen wir nun versuchen, einen ration-nellen Zusammenhang zwischen der chemischen Zusammen-setzung, dem specifischen Gewichte und der Krystallform bei den Carbonspathen auf Grund der vorhandenen Beob-achtungen abzuleiten.

§. 1.

Als Material für die Untersuchung wählen wir die reich-haltigen Angaben in Breithaupt's Mineralogie, Dresden 1841, mit den Ergänzungen zu diesen Angaben in Pogg. Ann. Bd. 70 und 80, und ziehen dabei sämtliche Carbo-nites zur Untersuchung, bei denen die correspondirenden Angaben über Rhomboöderwinkel R , specifisches Gewicht G und chemische Zusammensetzung vorhanden sind. Resultate aus diesen Angaben verdienen um so mehr Vertrauen, da Breithaupt gerade die Carbonites mit besonderer Sorgfalt behandelt hat, und dabei einen nachweisbaren Zu-sammenhang zwischen den Winkeln und der chemischen Zusammensetzung nicht glaubt annehmen zu dürfen. Doch ist ein Uebelstand, welcher die Genauigkeit der Resultate beeinträchtigt. Es sind nämlich der Erfahrung gemäß be-kanntlich die Spathe in ihrer chemischen Zusammensetzung so verschiedenartig, dafs man die von Breithaupt bei den Species aufgeführten Analysen in ihrer genauen Form

nicht als zu diesen Species, sondern nur als zu einem bestimmten Individuum derselben gehörig ansehen muß, während das specifische Gewicht an anderen Individuen, und vielleicht der Rhomboëderwinkel wieder an anderen Individuen untersucht ist. Die anderweitig vorhandenen mannigfaltigen chemischen Analysen von Spathen sind leider für diese Untersuchung gar nicht zu gebrauchen, weil bei denselben weder specifisches Gewicht noch Rhomboëderwinkel angegeben ist. Wir haben nun folgende von den Breithaupt'schen Species zu untersuchen:

Nr. 1. *Carbonites plumbocalcarius*; $R = 104^{\circ} 53' 30''$; $G = 2,81$ bis $2,83$; chemische Zusammensetzung nach Johnston 7,8 kohlen-saures Bleioxyd und 92,2 kohlen. Kalk.

Nr. 2. *Carb. eugnosticus mediocris*; $R = 105^{\circ} 5' 20''$; $G = 2,716$ bis $2,720$; chemische Zusammensetzung nach Stromeyer 56,15 Kalkerde, 0,15 Mangan- und Eisenoxydul und 43,70 Kohlensäure.

Nr. 3. *Carb. diamesus polymorphus*; $R = 105^{\circ} 8' 20''$; $G = 2,721$ bis $2,727$; chemische Zusammensetzung nach Stromeyer 55,98 Kalkerde, 0,35 Mangan- und Eisenoxydul, 43,56 Kohlensäure und 0,10 Wasser als wahrscheinlich hierhin gehörige Analyse.

Nr. 4. *Carb. paratomus*; $R = 106^{\circ} 12'$; $G = 3,040$ bis $3,085$; chemische Zusammensetzung nach Haidinger 48,03 kohlen. Kalk, 32,06 kohlen. Eisenoxydul, 2,97 kohlen. Manganoxydul, 16,46 kohlen. Magnesia. Die beiden anderen älteren und weniger genau in sich selbst stimmenden Analysen berücksichtigen wir hier nicht. Es ist nämlich bei denselben die Summe der Bestandtheile resp. 98,4 und 101,09, während sie bei der Haidinger'schen Analyse 99,52 beträgt.

Nr. 5. *Carb. dimerus*; $R = 106^{\circ} 15' 30''$; $G = 2,880$ bis $2,900$; chem. Zus. wesentlich aus einem Atom kohlen. Kalk und einem Atom kohlen. Magnesia. Nach den anderweitig vorhandenen Analysen scheint es jedoch, daß nicht unbedeutende Abweichungen von dieser Zusammensetzung vorkommen, wie überhaupt die Mischungen der

verschiedenen Carbonites als nicht an bestimmte Proportionen gebunden erscheinen.

Nr. 6. *Carb. isometricus*; $R = 106^{\circ} 19'$; $G = 2,849$ bis $2,873$; chem. Zus. nach Klaproth 73,00 kohle. Kalk, 2,25 kohle. Eisenoxydul, 25,00 kohle. Magnesia. Die andere von Breithaupt mitgetheilte Analyse ist hier nicht zu gebrauchen, weil der Thon $= 2,0$ und das Wasser $= 2,0$ nicht in die Berechnung zu ziehen sind.

Nr. 7. *Carb. rosans*; $R = 106^{\circ} 52' 45''$; $G = 3,439$ bis $3,588$; chem. Zus. nach Stromeyer 13,08 kohle. Kalkerde, 5,75 kohle. Eisenoxydul, 73,70 kohle. Manganoxydul, 7,26 kohle. Magnesia.

Nr. 8. *Carb. manganosus*; $R = 107^{\circ} 0'$; $G = 3,603$ bis $3,630$; chem. Zus. nach Stromeyer a) 10,58 kohle. Kalk, 86,64 kohle. Manganoxydul, 2,43 kohle. Magnesia, 0,31 Wasser, und bei einer anderen Varietät b) 6,05 kohle. Kalk, 89,91 kohle. Manganoxydul, 3,30 kohle. Magnesia, 0,44 Wasser. Ein Druckfehler in der Angabe der Analyse b) ist nach Rammelsberg's Handwörterbuch berichtigt, nicht nach der von Breithaupt S. 406 angegebenen Verbesserung.

Nr. 9. *Carb. ferrosus*; $R = 107^{\circ} 0'$; $G = 3,779$ bis $3,911$; chem. Zus. nach Stromeyer a) 0,20 Kalk, 59,63 Eisenoxydul, 1,89 Manganoxydul, 0,15 Magnesia, 38,04 Kohlensäure, und bei einer anderen Varietät b) 0,67 Kalk, 48,20 Eisenoxydul, 10,13 Manganoxydul, 1,84 Magnesia, 38,23 Kohlensäure. Die mitgetheilten Analysen von thonigen Sphärosideriten sind für unsern Zweck nicht brauchbar (conf. Nr. 6).

Nr. 10. *Carb. oligus*; $R = 107^{\circ} 3'$; $G = 3,714$ bis $3,745$; chem. Zus. nach Magnus 59,99 kohle. Eisenoxydul, 40,66 kohle. Manganoxydul.

Nr. 11. *Carb. allotropus*; $R = 107^{\circ} 11'$; $G = 2,892$; chem. Zus. nach Stromeyer a) 8,02 kohle. Eisenoxydul, 2,44 kohle. Manganoxydul, 89,70 kohle. Magnesia, 0,11 Kohle, und bei einer anderen Varietät nach Berthier b) 4,9 Eisenoxydul, 44,5 Manganoxydul, 50,6 Koh-

lensäure und eine geringe Menge Bitumen als wahrscheinlich hierhin gehörige Analysen. Die Beimengungen von kohligen Theilen, die nicht mit in die Berechnung zu ziehen sind, dienen dazu, das spec. Gewicht zu verkleinern.

Nr. 12. *Carb. mesitinus*; $R = 107^{\circ} 14'$; $G = 3,350$ bis $3,364$; chem. Zus. nach Fritzsche 1,30 Kalk, 24,18 Eisenoxydul, 28,12 Magnesia, 45,76 Kohlensäure (conf. Pogg. Ann. Bd. 70, S. 146).

Nr. 13. *Carb. pistomesites*; $R = 107^{\circ} 18'$ mit einem möglichen Fehler von 2 Minuten; $G = 3,412$ bis $3,417$; chem. Zus. nach Fritzsche 33,92 Eisenoxydul, 21,72 Magnesia, 43,62 Kohlensäure (conf. Pogg. Ann. Bd. 70, S. 146).

Nr. 14. *Carb. brachytipicus*; $R = 107^{\circ} 25' 30''$; $G = 3,112$ bis $3,125$; chem. Zus. nach Karsten a) 15,25 kohlen. Eisenoxydul, 84,55 kohlen. Magnesia, und nach Stromeyer b) 16,79 kohlen. Eisenoxydul, 0,78 kohlen. Manganoxxydul, 82,89 kohlen. Magnesia.

Nr. 15. *Carb. hystaticus*; $R = 107^{\circ} 28' 30''$; $G = 3,017$; chem. Zus. nach Scheerer 0,79 Eisenoxydul, 47,30 Magnesia, 51,45 Kohlensäure, 0,47 Wasser (conf. Pogg. Ann. Bd. 80, S. 313).

Nr. 16. *Carb. zincosus*; $R = 107^{\circ} 40'$; $G = 4,346$ bis $4,381$; chem. Zus. nach Smithson kohlen. Zinkoxyd ohne weitere Beimengungen, nach anderen Angaben meist mit etwas kohlen. Kalk, kohlen. Eisenoxydul u. dergl., wie ja auch nach den obigen Beispielen das Vorkommen von einem Spathe mit einer einzigen Basis nur als Ausnahme anzusehen ist.

§. 2.

Zunächst haben wir nun die Aufgabe, aus der chemischen Zusammensetzung das Atomgewicht A , und dann aus dem Atomgewichte A und dem specifischen Gewichte G das Atomvolumen V zu berechnen. Wir legen bei dieser Berechnung folgende Atomgewichte zu Grunde:

$$\text{O} = 100$$

$$\text{C} \doteq 75,0 \text{ nach Erdmann und Marchand}$$

$\text{Pb} = 1294,5$ } nach der Correctur von Berzelius's
 $\text{Mn} = 344,9$ } Angabe in Graham-Otto's Lehr-
 buch der Chemie

$\text{Ca} = 250,0$ nach Dumas, Erdmann u. Marchand

$\text{Fe} = 350,1$ nach Erdmann und Marchand

$\text{Mg} = 151,5$ nach Scheerer

$\text{Zn} = 406,6$ nach Erdmann.

Wegen des Atomgewichts des Magnesiums sehen wir hierbei die Bemerkung in Pogg. Ann. Bd. 80 bei der Analyse des Talkspaths als maßgebend an, nicht die ältere Angabe Scheerer's in Pogg. Ann. Bd. 70, wonach $\text{Mg} = 151,33$. Diese nicht unerhebliche Berichtigung gegen die frühere Annahme $\text{Mg} = 158,1$, sowie die sonstigen Berichtigungen der Atomgewichte, z. B. Fe von 339,2 in 350,1 würden eine neue Berechnung der oben mitgetheilten älteren Analysen nöthig machen; doch ist dieselbe hier nicht durchzuführen, weil nur die Resultate der Analysen angegeben sind, nicht der Gang derselben.

Dieser Umstand in Verbindung mit den in §. 1 aufgeführten Uebelständen, dient dazu, die im Verlaufe dieser Untersuchung zu erzielenden Resultate weniger genau zu machen, wenn auch die Analysen selbst dadurch nicht unbrauchbar werden. Man sieht leicht, daß das aus den Analysen zu berechnende Atomgewicht da am wenigsten einer Berichtigung bedarf, wo das Mineral vorwiegend nur eine einzige Basis enthält.

Die Atomgewichte der hier in Frage kommenden Verbindungen sind also

$$\text{C} = 275,0$$

$$\text{Pb} = 1394,5 \text{ also } \text{Pb C} = 1669,5$$

$$\text{Ca} = 350,0 \quad \text{Ca C} = 625,0$$

$$\text{Fe} = 450,1 \quad \text{Fe C} = 725,1$$

$$\text{Mn} = 444,9 \quad \text{Mn C} = 719,9$$

$$\text{Mg} = 251,5 \quad \text{Mg C} = 526,5$$

$$\text{Zn} = 506,6 \quad \text{Zn C} = 781,6.$$

Unmittelbar aus dieser Tabelle können wir nur das Atomgewicht von Nr. 16 nehmen, $A = 781,6$.

Zur Berechnung von Nr. 5 haben wir die Atomgewichte des kohlensauren Kalks und der kohlensauren Magnesia zu addiren, und die Summe $= 1151,5$ zu halbiren, woraus $A = 575,75$ folgt.

Etwas complicirter ist die Berechnung des Atomgewichts von Verbindungen, wo nur das Gewichtsverhältniß der Bestandtheile angegeben ist. Eine Verbindung nach Gewichtsverhältnissen können wir durch Atomverhältnisse ausdrücken, wenn wir die Zahlen für die Gewichtsverhältnisse durch die zugehörigen Atomgewichte dividiren. So ist bei Nr. 6 die chemische Zusammensetzung nach der Analyse

73,00 kohlens. Kalkerde
2,25 kohlens. Eisenoxydul
25,00 kohlens. Magnesia

Summe 100,25

d. h.

<u>73,00</u>	Atome kohlens. Kalkerde
625,0	
<u>2,25</u>	Atome kohlens. Eisenoxydul
725,1	
<u>25,00</u>	Atome kohlens. Magnesia
526,5	
Summe	$\left\{ \frac{73,00}{625,0} + \frac{2,25}{725,1} + \frac{25,00}{526,5} \right\}$ Atome.

Das Atomgewicht der Mischung ist nun gleich der Summe des Gewichts dividirt durch die Summe der Atome, also

$$A = \frac{100,25}{\frac{73,00}{625,0} + \frac{2,25}{725,1} + \frac{25,00}{526,5}}$$

Wenn die Gewichtsverhältnisse der Basen angegeben sind, so haben wir hieraus erst die Gewichtsverhältnisse der Salze zu bestimmen. So ist bei Nr. 12 die chemische Zusammensetzung nach der Analyse

$$\begin{array}{lcl}
 1,30 \text{ Kalk} & \left. \begin{array}{l} \\ \\ \end{array} \right\} & \left(\begin{array}{l} \frac{1,30}{350,0} \cdot 625,0 \text{ kohle. Kalk} \\ \frac{24,18}{450,1} \cdot 725,1 \text{ kohle. Eisenoxydul} \\ \frac{28,12}{251,5} \cdot 526,5 \text{ kohle. Magnesia} \end{array} \right. \\
 24,18 \text{ Eisenoxydul} & \left. \begin{array}{l} \\ \\ \end{array} \right\} & \text{d. h.} \\
 28,12 \text{ Magnesia} & \left. \begin{array}{l} \\ \\ \end{array} \right\} & \\
 \text{d. h.} & &
 \end{array}$$

$$\begin{array}{rcl}
 \frac{1,30}{350,0} & \text{Atome kohle. Kalk} & \\
 \frac{24,18}{450,1} & \text{Atome kohle. Eisenoxydul} & \\
 \frac{28,12}{251,5} & \text{Atome kohle. Magnesia.} &
 \end{array}$$

Die Summe der Zahlen in der zweiten Columnne giebt die Summe des Gewichtes an, und es ist also das Atomgewicht der Mischung

$$A = \frac{\frac{1,30}{350,0} \cdot 625,0 + \frac{24,18}{450,1} \cdot 725,1 + \frac{28,12}{251,5} \cdot 526,5}{\frac{1,30}{350,0} + \frac{24,18}{450,1} + \frac{28,12}{251,5}}$$

Das beobachtete Gewicht der Kohlensäure kommt hierbei nicht zur Berechnung, sondern dient nur zur Controle der Analyse.

Der bei einigen Analysen angegebene Gehalt an Wasser kann nicht mit in die Rechnung gezogen werden, weil durchaus keine begründete Annahme darüber zu machen ist, in welcher Weise dieser Gehalt auf das specifische Gewicht und auf den Rhomboëderwinkel einwirkt; ob als isomorpher Vertreter der Basen (Scheerer's polymerer Isomorphismus), oder als Beimengung mit oder ohne Contraction des Volumens im isolirten Zustande. Bei der geringen Menge Wasser thun wir daher am besten, dieselbe ganz zu vernachlässigen. Ferner nehmen wir bei Nö. 2 und 3 unbedenklich statt des kleinen Zusatzes von kohlen-saurem Eisenoxydul und kohlen-saurem Mangan-ox-ydul einen gleichen Zusatz von kohlen-saurem Eisenoxydul an.

§. 3.

Um das Atomvolumen V zu erhalten, haben wir nun das nach §. 2 zu berechnende Atomgewicht A durch das

specifische Gewicht G zu dividiren. Als specifisches Gewicht nehmen wir überall das arithmetische Mittel aus den beiden extremen Angaben Breithaupt's. Von den in der folgenden Tabelle aufgeführten Logarithmen der A sind also nur die Logarithmen der G abzuziehen, um die in der dritten Columnne aufgeführten Logarithmen der V zu erhalten. In der vierten Columnne sind die Zahlen hierzu angegeben, und in der fünften sind aus §. 1 die R wiederholt. Die vorgesetzten Nummern entsprechen den in §. 1 gebrauchten.

Nr.	lg A	lg G	lg V	V	R
1	2,81761	0,45025	2,36739	233,00	104° 53' 30"
2	2,79603	0,43425	2,36178	230,03	105 5 20
3	2,79621	0,43521	2,36100	229,61	105 8 20
4	2,80352	0,48608	2,31744	207,70	106 12
5	2,76023	0,46761	2,29262	196,16	106 15 30
6	2,77738	0,45652	2,32086	209,34	106 19
7	2,83763	0,54574	2,29189	195,83	106 52 45
8a	2,84650	0,55829	2,28821	194,18	107 0
8b	2,84804	0,55829	2,28975	194,87	107 0
9a	2,85953	0,58490	2,27463	188,20	107 0
9b	2,85273	0,58490	2,26783	185,28	107 0
10	2,85912	0,57165	2,28747	193,85	107 3
11a	2,73394	0,46120	2,27274	187,39	107 11
11b	2,73078	0,46120	2,26958	186,03	107 11
12	2,77212	0,52595	2,24617	176,27	107 14
13	2,79172	0,53333	2,25839	181,30	107 18
14a	2,73997	0,49395	2,24602	176,21	107 25 30
14b	2,74271	0,49395	2,24876	177,32	107 25 30
15	2,72290	0,47958	2,24332	175,11	107 28 30
16	2,89298	0,63984	2,25314	179,12	107 40

Ein oberflächlicher Blick auf die vorstehende Tabelle zeigt schon, daß das Atomvolumen im Allgemeinen abnimmt, so wie der Winkel R wächst. Bei genauerer Prüfung findet man, daß die Differenzen von lg V und ebenso die Differenzen von V beinahe den Differenzen von R proportionirt sind. Das Verhältniß zwischen lg V und R wird in einer etwas anderen Auffassung durch die Kopp'sche Formel angegeben; das Verhältniß zwischen V und R ist dasjenige, worauf Rammelsberg aufmerksam macht. Bei Benutzung dieser Tabelle zur Ableitung bestimmter Resul-

tate sind No. 5 und No. 16 zurückzuweisen, weil bei beiden nur eine ideelle Zusammensetzung angegeben ist. Jede Vertretung von Mg durch andere Basen dient bei No. 5a dazu, das Atomgewicht, und somit das Volumen zu vergrößern, während bei No. 16 jede Vertretung diese Größen vermindert. Ferner fällt Nr. 6, Nr. 11a und Nr. 11b aus, weil die bei diesen Mineralien vorkommenden Beimengungen dazu dienen müssen, das spezifische Gewicht zu vermindern, also die Zahl für das Atomvolumen zu vergrößern, und No. 3, weil die Analyse nur »wahrscheinlich« hierin gehört. Endlich fällt No. 13 da aus, wo der Rhomboëderwinkel in Betracht kommt, weil derselbe nach Breithaupt's Angabe nicht mit genügender Schärfe zu messen war. Wenn übrigens die bei No. 6 aufgeführte Analyse Klaproth's richtig ist und das analysirte Mineral zu der von Breithaupt aufgestellten Species gehört, so ist hiermit das in §. 4 zu betrachtende Gesetz nicht zu vereinbaren. Uebrigens ist namentlich bei den von Klaproth analysirten Mineralien die Identität mit den von Breithaupt untersuchten wohl nicht über allen Zweifel erhoben. (Klaproth's »Beiträge« sind schon in den Jahren 1795 bis 1815 erschienen).

§. 4.

Bei der Rammelsberg'schen Auffassung wird noch die Hypothese mit hineingezogen, dafs in einer Gruppe von isomorphen Verbindungen das Atomvolumen einer zusammengesetzten Verbindung das arithmetische Mittel der Atomvolumina der einzelnen Verbindungen nach der Anzahl ihrer Atome sey. Es sey z. B. das Atomvolumen von $\text{Ca}\ddot{\text{C}}$, $\text{Fe}\ddot{\text{C}}$ etc. resp. $V(\text{Ca}\ddot{\text{C}})$, $V(\text{Fe}\ddot{\text{C}})$ etc., so wäre nach dieser Hypothese, wenn a und b die Anzahl der Atome bezeichnen,

$$V(a\text{Ca}\ddot{\text{C}} + b\text{Fe}\ddot{\text{C}}) = \frac{aV(\text{Ca}\ddot{\text{C}}) + bV(\text{Fe}\ddot{\text{C}})}{a + b}.$$

Diese Hypothese folgt nicht unmittelbar aus der Substitution der isomorphen Atome durch einander. In einem

Krystalle seyen zwischen Atomen von kohlensaurer Kalkerde einige Atome kohlensaures Eisenoxydul. Das Volumen der letzteren ist, wie aus der Tabelle in §. 3 hervorgeht, kleiner als das der ersteren, und denken wir uns nun ein Atom kohlens. Eisenoxydul in den Raum gestellt, den ein Atom kohlens. Kalk in Anspruch genommen hat ¹⁾, so wäre es nicht undenkbar, daß dieß kleinere Atom den ganzen Raum erhielte, der eigentlich einem Atome kohlens. Kalk gebührte, oder wenigstens doch einen etwas größeren als es in einer Gruppierung von lauter gleichartigen Atomen erhalten würde. Hiernach wäre es also möglich, daß das Atomvolumen einer Mischung sich von dem mittleren Atomvolumen etwas oder vielleicht bedeutend nach der Seite des größten Atomvolumens unter den Bestandtheilen entfernte. Die Gruppe des Carbonites bietet nun gerade ein sehr günstiges Feld für die Prüfung der oben aufgestellten Hypothese. Es sind nämlich die wahrscheinlichsten Werthe der Atomvolumina von kohlens. Kalk, kohlens. Eisenoxydul etc. zu ermitteln, und die hieraus unter Zugrundelegung dieser Hypothese berechneten Atomvolumina mit den aus der chemischen Verbindung folgenden zu vergleichen. Es würde nun zu dieser Untersuchung, bei welcher der Rhomboëderwinkel nicht in Betracht kommt, reichliches Material in den vielen Analysen vorliegen, wie sie z. B. in Rammelsberg's Handwörterbuch zusammengestellt sind, wenn bei der chemischen Untersuchung das specifische Gewicht angegeben wäre; da diese Angabe aber fehlt, so müssen wir uns auf das in §. 1 gegebene Material beschränken. Wir nehmen dabei das ganze System der Angaben, nur mit Ausschluss von Nr. 3, 5, 6, 11a, 11b, 16 (conf. §. 3) und mit Ausschluss von Nr. 1, die eine neue Unbekannte enthält, also zur Prüfung nicht dienen kann.

Mit Anwendung der nach §. 2 berechneten Verhältniſs-

- 1) Ich mache ausdrücklich darauf aufmerksam, daß das Atomvolumen nicht von dem Atome erfüllt, sondern nur von ihm in Anspruch genommen wird.

zahlen für die Anzahl der verschiedenen Atome folgt nun
z. B. für Nr. 2

$$\frac{0,16043 V(\text{Ca}\ddot{\text{C}}) + 0,00033 V(\text{Fe}\ddot{\text{C}})}{0,16076} = 230,03$$

$$\text{oder } 0,99793 V(\text{Ca}\ddot{\text{C}}) + 0,00207 V(\text{Fe}\ddot{\text{C}}) = 230,03.$$

Wir bringen alle Gleichungen auf diese Form, und setzen dabei

$$V(\text{Ca}\ddot{\text{C}}) = X \quad V(\text{Fe}\ddot{\text{C}}) = Y \quad V(\text{Mn}\ddot{\text{C}}) = Z \quad V(\text{Mg}\ddot{\text{C}}) = U$$

so folgt ein System von Gleichungen von der Form

$$aX + bY + cZ + dU = V.$$

Die Logarithmen der sämtlich positiven Coëfficienten a , b , c und d , sowie das Atomvolumen V , sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Nr.	$\lg a$	$\lg b$	$\lg c$	$\lg d$	V
2	9,99910	7,31660	—	—	230,03
4	9,69124	9,45117	8,42110	9,30064	207,70
7	9,15927	8,73781	9,84874	8,97808	195,83
8a	9,07663	—	9,92847	8,51223	194,18
8b	8,83715	—	9,94781	8,64838	194,87
9a	7,61740	9,98259	8,48864	7,63599	188,20
9b	8,13870	9,88644	9,21405	8,72098	185,28
10	—	9,77399	9,60821	—	193,85
12	8,34137	9,50165	—	9,81998	176,27
13	—	9,66838	—	9,72755	181,30
14a	—	9,06371	—	9,94655	176,21
14b	—	9,10537	7,77554	9,93782	177,32
15	—	7,96381	—	9,99598	175,11

Zur Ermittlung der wahrscheinlichsten Werthe von X , Y , Z und U können wir nicht ohne Weiteres die Methode der kleinsten Quadrate anwenden. Es ist nämlich jedenfalls No. 2 für die Bestimmung von X von so hohem Gewichte, daß der aus dieser Gleichung mit einem Näherungswerthe von Y berechnete Werth von X hier als absolut richtig anzusehen ist. Wir nehmen für Y den Näherungswerth 186, so folgt aus Nr. 2

$$X = 230,12.$$

Zur Bestimmung von X , Z und U ist die Methode der

kleinsten Quadrate anzuwenden. Wir nehmen als Näherungswerthe

$Y = 186$ mit der Correction y

$Z = 190$ mit der Correction z

$U = 175$ mit der Correction u ,

bezeichnen die aus diesen Werthen von X , Y , Z und U berechneten Atomvolumina durch V_0 und setzen $V_0 - V = n$, so folgt ein System von Fehlergleichungen mit denselben Coefficienten b , c und d von der Form

$$by + cz + du + n = 0.$$

Die Gleichung Nr. 2 kommt hierbei wegen des kleinen Coefficienten von Y gar nicht in Betracht. Für die übrigen Nummern ergeben sich folgende Werthe:

Nr.	V	V_0	n	Nr.	V	V_0	n
4	207,70	205,57	- 2,13	10	193,85	187,62	- 6,23
7	195,83	194,14	- 1,69	12	176,27	179,71	+ 3,44
8a	194,18	194,29	+ 0,11	13	181,30	180,13	- 1,17
8b	194,87	192,09	- 2,78	14a	176,21	176,27	+ 0,06
9a	188,20	186,25	- 1,95	14b	177,32	176,50	- 0,82
9b	185,28	187,68	+ 2,40	15	175,11	175,10	- 0,01

Die Werthe der n sind so, daß sich die Abweichungen fast alle durch die Schwankungen im specifischen Gewichte erklären lassen; nur Nr. 10 weicht so sehr ab, daß wir hier einen Fehler annehmen müssen. Schließt man deshalb diese Nummer von der Berechnung aus und behandelt die übrigen 11 Fehlergleichungen nach der Methode der kleinsten Quadrate, so erhält man die wahrscheinlichsten Werthe von y , z und u , und daraus die von Y , Z und U . Bei der nicht hinreichenden Zuverlässigkeit unseres Materials ist aber eine derartig genaue Berechnung illusorisch. Uebrigens sind die aus dieser vorläufigen Berechnung folgenden Beobachtungsfehler n der Art, daß sich keine Abweichung von der oben aufgestellten Hypothese darin zeigt, und wir können demnach vorläufig als Gesetz annehmen:

Bei einer Gruppe von isomorphen Verbindungen ist das Atomvolumen einer zusammengesetzten Verbindung das arith-

metische Mittel der Atomvolumina der einzelnen Verbindungen nach der Anzahl ihrer Atome.

§. 5.

Ehe wir nun zur Ermittlung des Zusammenhanges zwischen dem Atomvolumen und dem Rhomboëderwinkel schreiten, untersuchen wir die Beziehungen zwischen den verschiedenen Elementen eines Rhomboëders, so weit wir sie für die fernere Untersuchung gebrauchen.

Es sey (Taf. V. Fig. 16) der Polkantenwinkel eines Rhomboëders $= R$, der ebene Winkel zwischen den Kanten am Pole $= r$, so folgt aus dem sphärischen Dreieck, welches von den drei R und den drei r am Pole gebildet wird,

$$\sin \frac{1}{2} r = \sqrt{-\frac{\cos \frac{3}{2} R \cdot \cos \frac{1}{2} R}{\sin R \cdot \sin R}} \quad \cos \frac{1}{2} r = \sqrt{\frac{\cos \frac{1}{2} R \cdot \cos \frac{1}{2} R}{\sin R \cdot \sin R}}$$

oder mit Benutzung der Formel $\sin R = 2 \sin \frac{1}{2} R \cdot \cos \frac{1}{2} R$ und mit Berücksichtigung des Umstandes, daß die Winkel $\frac{1}{2} r$ und $\frac{1}{2} R$ spitz sind, die Quadratwurzel also positiv genommen werden müssen,

$$\text{I.} \quad \sin \frac{1}{2} r = \frac{1}{2 \sin \frac{1}{2} R} \sqrt{-\frac{\cos \frac{3}{2} R}{\cos \frac{1}{2} R}}$$

$$\text{II.} \quad \cos \frac{1}{2} r = \frac{1}{2 \sin \frac{1}{2} R}$$

Aus demselben Dreiecke folgt

$$\text{III.} \quad \operatorname{tg} \frac{1}{2} R = \sqrt{\frac{\sin \frac{1}{2} r}{\sin \frac{3}{2} r}}$$

Wir bezeichnen (Taf. V. Fig. 17) die Seiten des Rhomboëders durch s , die von einer Mittelecke zu einer anderen gezogenen Diagonalen in den Rhomben durch D , so ergibt sich leicht

$$\text{IV.} \quad \frac{1}{2} D = s \cdot \sin \frac{1}{2} r.$$

Wir bezeichnen (Taf. V. Fig. 17) die von den Polen aus gezogenen Diagonalen in den Rhomben durch d , so ist leicht ersichtlich, daß die Ebene durch eine d und die zu demselben Pole gehörige Gegenseite s senkrecht auf dem zur d gehörigen Rhombus steht und den zur s gehörigen Winkel R halbt. Durch diese beiden Linien d

und s mit einer der beiden anderen zu demselben Pole gehörigen s wird also ein an d rechtwinkliges sphärisches Dreieck gebildet. Bezeichnen wir hierin den Winkel $d:s$ durch δ , so folgt (der Winkel r ist durch die zugehörige d halbt)

$$\text{V. } \cos \delta = \frac{\cos r}{\cos \frac{1}{2} r}.$$

$$\text{VI. } \sin \delta = \operatorname{tg} \frac{1}{2} r \cdot \cotg \frac{1}{2} R.$$

Dieser Winkel δ ist gleich dem Flächenwinkel zwischen dem zur d gehörigen Rhombus und der Ebene durch die zu demselben Rhombus gehörige D und zwei an diese D anstoßende nicht zu demselben Rhombus gehörige Mittelkanten s . Diese Ebene halbt zugleich die Mittelkantenwinkel $= 180^\circ - R$, wie sich aus einer leichten stereometrischen Betrachtung ergibt.

Ferner ist der Inhalt eines Rhombus $= s^2 \cdot \sin r$, die zu dieser Basis gehörige Höhe des Rhomboëders $= s \cdot \sin r \cdot \sin R$, wie sich aus den Hülfslinien in Taf. V. Fig. 18 leicht ableiten läßt, also der Inhalt des Rhomboëders

$$\begin{aligned} J &= s^3 \cdot \sin r^2 \cdot \sin R \\ &= 8s^3 \cdot \sin \frac{1}{2} r^2 \cdot \cos \frac{1}{2} r^2 \cdot \sin \frac{1}{2} R \cdot \cos \frac{1}{2} R. \end{aligned}$$

Setzt man hierin die Werthe für $\sin \frac{1}{2} r$ und $\cos \frac{1}{2} r$ aus den Formeln I und II, so folgt

$$\text{VII. } J = -\frac{1}{2} s^3 \cdot \frac{\cos \frac{3}{2} R}{\sin \frac{3}{2} R}.$$

Endlich ist die Länge der Nebenaxe a (Taf. V. Fig. 19), wie leicht ersichtlich ist,

$$a = \frac{1}{2} D$$

als nach IV

$$s = \frac{a}{\sin \frac{1}{2} r}$$

also

$$J = -\frac{1}{2} a^3 \cdot \frac{\cos \frac{3}{2} R}{\sin \frac{1}{2} R^3 \cdot \sin \frac{1}{2} r^3}$$

oder nach Substitution des Werthes von $\sin \frac{1}{2} r$ aus I

$$\text{VIII. } J = 4a^3 \cdot \sqrt{-\frac{\cos \frac{1}{2} R^3}{\cos \frac{3}{2} R}}.$$

Die Beziehungen zwischen den Axenverhältnissen und dem Polkantenwinkel kommen für diese Untersuchung nicht in Betracht. Anstatt sie der Vollständigkeit wegen mit aufzuführen, verweise ich in dieser Hinsicht auf meine *»Elemente der rechnenden Krystallographie, Clausthal, 1852.«*

§. 6.

Die in §. 3 angedeuteten Beziehungen zwischen dem Atomvolumen und dem Rhomboëderwinkel berechtigen uns zu der Vermuthung, daß ein rationeller Zusammenhang zwischen beiden sey. Wir nehmen die Form des Hauptrhomboëders als diejenige der Atome an, ohne uns hier weiter auf Hypothesen darüber einzulassen, in welcher Weise der rhomboëdrische Raum von den Elementen dieses Atoms ausgefüllt werde. Nun sieht man aus der Tabelle in §. 2, daß das Volumen dieser rhomboëdrischen Atome abnimmt, wenn der Winkel R wächst. Ueber diesen Zusammenhang bieten sich namentlich zweierlei Hypothesen dar:

- A. Entweder haben diese Rhomboëder bei allen Körpern der hier vorliegenden Gruppe irgend eine constante Bestimmungslinie, etwa gleiche Hauptaxen oder gleiche Nebenaxen oder gleiche Seiten; oder
- B. die Atome haben den Zusammenhang, daß bei einer bestimmten Lage ein kleineres so in einem größeren enthalten seyn kann, daß es mit keiner Ecke über den Raum des größeren hinaustritt, aber mit den am weitesten vorspringenden Ecken in den Gränzflächen desselben liegt.

Die Hypothesen aus der ersten Gruppe sind leicht zu erledigen.

- a. Wären die Hauptaxen constant, so wäre der Inhalt der Rhomboëder mit stumpferem Winkel der größere.
- b. Wären die Nebenaxen a constant, so wäre nach §. 5, VIII der Inhalt der Rhomboëder proportional

$\sqrt{-\frac{\cos \frac{1}{2} R^3}{\cos \frac{3}{2} R}}$. Die hiernach berechneten Atomvolumina nehmen aber nicht so schnell ab wie die in §. 2 aufgeführten, und es müssen also auch die

Axen a abnehmen, wenn der Rhomboëderwinkel wächst.

- c. Wären die Seiten s constant, so würden nach §. 5, VII die Atomvolumina noch weniger rasch abnehmen als unter b .

Eine andere constante Linie, durch welche ein entsprechendes Abnehmen der Atomvolumina zu erzielen wäre, ist nicht aufzufinden, und diese Gruppe von Hypothesen ist damit als unhaltbar zurückgewiesen. In der zweiten Gruppe, die nach den in §. 4 angestellten Betrachtungen mehr innere Wahrscheinlichkeit hat, bieten sich zunächst zwei Hypothesen dar:

- d. Sind eine Hauptaxe und drei gleiche Nebenaxen als die naturgemäßen Axen anzusehen, so ist zu erwarten, daß vielleicht das nächst kleinere Atom so in das nächst grössere gestellt werden kann, daß die Richtungen der Axen auf einander fallen, und daß die Mittelecken des kleineren stumpferen Rhomboëders in den Flächen des grösseren weniger stumpfen liegen; wie es in Taf. V Fig. 20 dargestellt ist. Die Axen a nehmen hierbei ab (conf. b), und die Hypothese ist also näher zu prüfen. Die Berechnung der entsprechenden Formel vermittelt Differentialgleichungen theilen wir hier nicht mit, weil diese Hypothese noch kein hinreichend rasches Abnehmen der Atomvolumina bewirkt. Die Formel ist übrigens

$$J = - C \frac{\cos \frac{1}{2} R^3}{\cos \frac{1}{2} R}$$

wo C eine Constante bezeichnet, und die Ableitung ist ähnlich der im folgenden Paragraphen vorzunehmenden. Andere Modificationen dieses Gesetzes genügen noch weniger.

- e. Sind dagegen im rhomboëdrischen Systeme drei gleiche, gleichmäfsig gegen einander geneigte Axen als die naturgemäßen anzusehen, und das Hauptrhomboëder als Hexaëd, d. h. als dem Würfel ent-

sprechend, so ist zu erwarten, daß vielleicht ein kleineres Atom so in den rhomboëdrischen Raum eines größeren gestellt werden kann, daß beide Rhomboëder auf derselben Ebene stehen, die Mittelpunkte der beiden als Basis auftretenden Rhomben, so wie die Richtungen ihrer Diagonalen zusammenfallen, und daß die am weitesten vorspringenden Ecken des kleineren Rhomboëders auf den Flächen des größeren liegen, wie es in Taf. V. Fig. 21 dargestellt ist. P und P_1 bezeichnen die Pole des größeren Rhomboëders. Aus der Divergenz der Seiten des kleineren Rhomboëders gegen die entsprechenden des größeren erkennt man, daß, wenn die Ecke Q und also auch Q_1 des kleineren auf einer Gränzfläche des größeren liegt, die Ecke S noch innerhalb des größeren Rhomboëders liegt. Als einfachstes Gesetz empfiehlt sich zunächst, daß jedes um eine unendlich kleine Größe stumpfere Rhomboëder die angegebene Beziehung zu dem nächst spitzeren habe, und es liegt uns nun ob, den entsprechenden Zusammenhang zwischen dem Polkanntenwinkel und dem Inhalte des Rhomboëders durch eine Formel auszudrücken.

§. 7.

Wir legen den Zeichen s, D, R, r, δ für das größere Rhomboëder die Bedeutung bei, die in §. 5 angegeben ist. Die Seite des kleineren Rhomboëders ist um das Differential ds kleiner, also $= s - ds$, und dem entsprechend sind die anderen um ihr Differential veränderten Stücke $D - dD, R - dR, r - dr, \delta - d\delta$. Die Differentiale dR, dr und $d\delta$ sind hierbei negativ, wie sich im weiteren Verlaufe der Rechnung, der unmittelbaren geometrischen Anschauung entsprechend, zeigen wird. Es ist nun in Taf. V. Fig. 21 die Diagonale, welche durch die Punkte T und U geht, $= D$, resp. $D - dD$, also

$$TU = \frac{1}{2} dD.$$

Ferner ist

$$QU = s - ds.$$

Wir ziehen die Gerade QT , so ist, da die Kante QU senkrecht gegen die Diagonale steht,

$$\cotg Q TU = \frac{\frac{1}{2} dD}{s - ds}.$$

Ferner ist nach einem bekannten Satze der sphärischen Trigonometrie in der körperlichen Ecke im Punkte T mit den Kanten TQ , TV , TU

$\cotg Q TU \cdot \sin VTU = \cotg TV \cdot \sin TU + \cos VTU \cdot \cos TU$ wenn wir durch TV und TU die Flächenwinkel an den Kanten TV und TU bezeichnen. Es steht aber die Kante TV senkrecht auf der Diagonale, und es ist also $\sin VTU = 1$ und $\cos VTU = 0$, also

$$\cotg Q TU = \cotg TV \cdot \sin TU.$$

Es liegt aber QT in der Gränzfläche des größeren Rhomboëders, und TV ist also der Winkel zwischen dieser Rhomboëderfläche und der Ebene, welche durch TV und die Diagonale D bestimmt ist, und es ist also nach §. 5

$$TV = \frac{1}{2}(180^\circ - R)$$

also $\cotg TV = \tg \frac{1}{2} R$.

Ferner ist der Winkel TU die Differenz der stumpfen Winkel von den beiden Flächen QTU und VTU gegen die Basis. Die Winkel sind aber nach §. 5 resp. $= \delta - d\delta$ und δ , und es ist also

$$TU = - d\delta$$

also $\cotg Q TU = \tg \frac{1}{2} R \cdot \sin(-d\delta) = - \tg \frac{1}{2} R \cdot \sin d\delta$

folglich $\frac{\frac{1}{2} dD}{s - ds} = - \tg \frac{1}{2} R \cdot \sin d\delta$

oder $\frac{1}{2} dD = - s \cdot \tg \frac{1}{2} R \cdot \sin d\delta + \tg \frac{1}{2} R \cdot \sin d\delta \cdot ds$

oder nach Trennung der sämmtlich mit endlich grofsen Coëfficienten versehenen Differentiale verschiedener Ordnung

$$I. \quad \frac{1}{2} dD = - s \cdot \tg \frac{1}{2} R \cdot d\delta.$$

Aus dieser Differentialgleichung müssen wir den Zusammenhang zwischen R und s , und daraus den zwischen R und J , d. h. V , ableiten. Nach §. 5, IV ist

$$\frac{1}{2} dD = s \cdot \cos \frac{1}{2} r \cdot d \frac{1}{2} r + \sin \frac{1}{2} r \cdot ds$$

und also nach I

$$\frac{ds}{s} = -\frac{\cos \frac{1}{2}r \cdot d\frac{1}{2}r}{\sin \frac{1}{2}r} - \frac{\operatorname{tg} \frac{1}{2}R}{\sin \frac{1}{2}r} \cdot d\delta$$

oder II. $dls = -dl \sin \frac{1}{2}r - \frac{\operatorname{tg} \frac{1}{2}R}{\sin \frac{1}{2}r} \cdot d\delta$

wenn wir durch l den natürlichen Logarithmus bezeichnen. Zur Ableitung von $d\delta$ haben wir die beiden Gleichungen V und VI in §. 5.

Aus der Gleichung

$$\cos \delta = \frac{\cos r}{\cos \frac{1}{2}r}$$

folgt

$$\sin \delta \cdot d\delta = \frac{\sin r \cdot dr}{\cos \frac{1}{2}r} - \frac{\cos r \cdot \sin \frac{1}{2}r}{\cos \frac{1}{2}r^3} \cdot d\frac{1}{2}r.$$

Wir substituiren für $\sin r$ und $\cos r$ ihre Werthe $2 \sin \frac{1}{2}r$, $\cos \frac{1}{2}r$ und $\cos \frac{1}{2}r^2 - \sin \frac{1}{2}r^2$, so folgt

$$\sin \delta \cdot d\delta = 3 \sin \frac{1}{2}r \cdot d\frac{1}{2}r + \frac{\sin \frac{1}{2}r^3}{\cos \frac{1}{2}r^3} \cdot d\frac{1}{2}r$$

oder da $\sin \delta = \operatorname{tg} \frac{1}{2}r \cdot \cotg \frac{1}{2}R$

$$d\delta = 3 \cos \frac{1}{2}r \cdot \operatorname{tg} \frac{1}{2}R \cdot d\frac{1}{2}r + \frac{\sin \frac{1}{2}r^2}{\cos \frac{1}{2}r} \cdot \operatorname{tg} \frac{1}{2}R \cdot d\frac{1}{2}r$$

also

$$\frac{\operatorname{tg} \frac{1}{2}R}{\sin \frac{1}{2}r} \cdot d\delta = 3 \cotg \frac{1}{2}r \cdot \operatorname{tg} \frac{1}{2}R^2 \cdot d\frac{1}{2}r + \operatorname{tg} \frac{1}{2}r \cdot \operatorname{tg} \frac{1}{2}R^2 \cdot d\frac{1}{2}r.$$

Für $\operatorname{tg} \frac{1}{2}R^2$ substituiren wir in dem ersten Gliede auf der rechten Seite seinen Werth nach §. 5, III

$$\operatorname{tg} \frac{1}{2}R^2 = \frac{\sin \frac{1}{2}r}{\sin \frac{1}{2}R}.$$

Das zweite Glied führen wir auf $\frac{1}{2}R$ zurück. Es ist nämlich nach §. 5, II

$$dl \cos \frac{1}{2}r = -dl \sin \frac{1}{2}R$$

oder $\operatorname{tg} \frac{1}{2}r \cdot d\frac{1}{2}r = \cotg \frac{1}{2}R \cdot d\frac{1}{2}R$

und es ist also

$$\frac{\operatorname{tg} \frac{1}{2}R}{\sin \frac{1}{2}r} \cdot d\delta = \frac{3 \cos \frac{1}{2}r}{\sin \frac{1}{2}r} \cdot d\frac{1}{2}r + \operatorname{tg} \frac{1}{2}R \cdot d\frac{1}{2}R$$

$$\operatorname{tg} \frac{1}{2}R \cdot d\frac{1}{2}R = -dl \cos \frac{1}{2}R.$$

Die Gleichung II nimmt hiernach die Form an:

III. $dls = -dl \sin \frac{1}{2}r + dl \cos \frac{1}{2}R - \frac{3 \cos \frac{1}{2}r}{\sin \frac{1}{2}r} \cdot d\frac{1}{2}r.$

In dieser Gleichung bedarf nur noch das letzte Glied auf der rechten Seite einer Umformung. Es ist aber

$$\begin{aligned}\frac{3 \cos \frac{1}{2} r}{\sin \frac{3}{2} r} \cdot d \frac{1}{2} r &= \frac{3}{\sin \frac{3}{2} r} \cdot d \sin \frac{1}{2} r \\ &= \frac{3}{3 \sin \frac{1}{2} r - 4 \sin \frac{1}{2} r^3} \cdot d \sin \frac{1}{2} r\end{aligned}$$

oder nach Trennung in Partialbrüche

$$\begin{aligned}&= \left(\frac{1}{\sin \frac{1}{2} r} + \frac{4 \sin \frac{1}{2} r}{3 - 4 \sin \frac{1}{2} r^3} \right) \cdot d \sin \frac{1}{2} r \\ &= d \sin \frac{1}{2} r + \frac{2 d \sin \frac{1}{2} r^3}{3 - 4 \sin \frac{1}{2} r^3} \\ &= d \sin \frac{1}{2} r - \frac{1}{2} \frac{d(3 - 4 \sin \frac{1}{2} r^3)}{3 - 4 \sin \frac{1}{2} r^3} \\ &= d \sin \frac{1}{2} r - \frac{1}{2} d(3 - 4 \sin \frac{1}{2} r^2).\end{aligned}$$

Es ist aber

$$3 - 4 \sin \frac{1}{2} r^2 = 4 \cos \frac{1}{2} r^2 - 1$$

oder nach §. 5, II

$$= \frac{1}{\sin \frac{1}{2} R^2} - 1 = \cotg \frac{1}{2} R^2$$

also

$$\frac{1}{2} d l (3 - 4 \sin \frac{1}{2} r^2) = \frac{1}{2} d l \cotg \frac{1}{2} R^2 = d l \cotg \frac{1}{2} R.$$

Aus der Gleichung III folgt hiernach die unmittelbar integrable Gleichung

$$d l s = - 2 d l \sin \frac{1}{2} r + d l \cos \frac{1}{2} R + d l \cotg \frac{1}{2} R$$

$$\text{oder } l s = - 2 l \sin \frac{1}{2} r + l \cos \frac{1}{2} R + l \cotg \frac{1}{2} R + l C$$

wo C eine näher zu bestimmende Constante bezeichnet.

Es ist also

$$s = \frac{\cos \frac{1}{2} R^2}{\sin \frac{1}{2} R \cdot \sin \frac{1}{2} r^2} \cdot C$$

oder nach §. 5, I

$$s = - \frac{4 \cdot \cos \frac{1}{2} R^3 \cdot \sin R}{\cos \frac{3}{2} R} \cdot C.$$

Diesen Werth von s substituiren wir in die Formel §. 5, VII, so folgt

$$J = \frac{32 \cos \frac{1}{2} R^9}{\cos \frac{3}{2} R^2} \cdot C$$

oder wenn wir den Factor 32 mit zu der Constanten ziehen

$$\text{IV. } J = \frac{\cos \frac{1}{2} R^9}{\cos \frac{3}{2} R^2} \cdot C.$$

(Schluss im nächsten Heft.)

IX. Ueber den *Akanthit*, eine neue Species in dem Geschlechte der Silber-Glanze;
von Adolf Kenngott in Wien.

(Aus den Sitzungsberichten der kais. Acad. d. Wissensch. Bd. XV, S. 238 ff.
im Auszuge mitgetheilt von dem Verfasser.)

Da bekanntlich der *Redruthit* = Cu_2S orthorhombisch krystallisirt und der *Stromeyerit* = $\text{Ag, Cu}_2\text{S}$ eine Isomorphie zwischen Cu_2S und AgS nachweist, so war es von Interesse, daß Mitscherlich fand, daß Cu_2S auch tessularisch krystallisire, wenn gleich es in dieser Form nicht als Mineralspecies vorkommt. Dadurch und durch das bestimmt nachgewiesene Vikariren in Verbindungen war der Isodimorphismus der drei Schwefelverbindungen Cu_2S , $\text{Ag, Cu}_2\text{S}$ und AgS außer Zweifel; man kannte aber nur die orthorhombischen Krystalle des *Redruthit*, die nicht mineralischen Krystalle derselben Substanz in tessularer Gestalt, die orthorhombischen Krystalle des *Stromeyerit* und die tessularischen des *Argentit*. Ich fand nun in den Sammlungen des k. k. Hof-Mineralien-Kabinets zu Wien das Analogon des *Redruthit*, AgS in orthorhombischen Krystallen und beschrieb dieselbe in der XVI. Folge meiner mineralogischen Notizen a. a. O.

Wegen der spitzen orthorhombischen Combinationen, welche die Krystalle dieser neuen Species aufweisen, habe ich dieselbe *Akanthit* genannt und den Namen von dem griechischen Worte *ἀκανθα*, Dorn, Stachel, entlehnt, weil die aufgewachsenen spitzen Krystalle dem Stücke ein eigenes stacheliges Aussehen verleihen.

Der *Akanthit* krystallisirt also, wie schon angeführt wurde, orthorhombisch in mannigfachen Combinationen, die sich durch Messungen nicht weiter ermitteln ließen, am angeführten Orte ausführlich beschrieben wurden. Am meisten tritt hervor die Combination einer spitzen orthorhombischen Pyramide und eines Längsdoma, wie sie die Fig. 27 Taf. V angiebt; sie erinnert auch an die unrichtige

Deutung der Gestalten des Redruthit als hexagonaler. Durch das Anlegegoniometer liefs sich annähernd der Neigungswinkel der kürzeren Endkantenlinien von *P* über die Endecke gemessen = 50° , der entsprechende der längeren Endkanten = 65° finden. Aufser den angegebenen häufigen Flächen finden sich auch noch die anderen Pyramiden, die Quer- und Längsflächen. Gewöhnlich ragen die aufgewachsenen Krystalle nur zur Hälfte und darunter heraus, und bei dem Vorkommen spitzer Gestalten überhaupt und bei der Weichheit der Masse nebenbei ist eine Tendenz zur herrschenden Verlängerung in der Richtung der Hauptaxe sichtbar, wodurch am Ende zähnige Gestalten erzeugt werden, und die Geschmeidigkeit ist nebenbei auch Ursache, dafs die Spitzen der aufgewachsenen Krystalle entweder in *statu nascente* oder, was auch bei vielen unverkennbar ist, durch unsanfte Berührung umgebogen sind. Abgesehen davon sind die Flächen sonst ziemlich eben und glatt, aber wenig glänzend; einzelne Flächen finden sich horizontal gestreift, wie die der Pyramide *P* und der Längsflächen *D*, jedoch nicht immer. Spaltbarkeit ist nicht wahrzunehmen, der Bruch ist uneben und die Bruchflächen sind glänzend.

Eisenschwarz, Metallglanz, schwächer auf den Krystall-, stärker auf den Bruchflächen, da sich das Mineral leicht schneiden läfst; vollkommen undurchsichtig. Härte = 2,5 oder etwas darunter; milde und geschmeidig. Spec. Gew. = 7,31 — 7,36.

Vor dem Löthrohre ist das Verhalten des Akanthit fast ganz gleich dem des Argentit; es schmilzt auf Kohle leicht und ruhig zu einer schwarzen Kugel, auf deren Oberfläche beim Erkalten dendritische Krystallbildung zu beobachten ist. Bei längerem Blasen erhält man endlich ein Silberkorn. Schneller erlangt man dasselbe, wenn man Soda dazu bringt. Auf der Kohle zeigte auch ein sehr schwacher gelber Beschlag einen sehr geringen Gehalt an Blei und zwar sowohl in dem Akanthit, als auch in dem begleitenden Argentit.

Die Krystalle des Akanthit sind aufgewachsen und zwar, was sehr bemerkenswerth ist, meist auf krystallisirtem Argentit, eine Erscheinung, wie man sie bei dimorphen Substanzen, an Pyrit und Markasit, oder an Calcit und Arragonit auch findet. Die Krystalle des Argentit bilden die Combination $\infty O \infty O$, haben eine unebene Oberfläche und, mit den Akanthitkrystallen verglichen, eine etwas ins Graue fallende eisenschwarze Farbe. Beiderlei Krystalle untereinander und dabei meist die des Akanthit auf denen des Argentit sitzen auf einem krystallinisch körnigen Gemenge, welches wesentlich aus feinkörnigem Pyrit, Argentit und Calcit besteht; dasselbe ist fest, aber löcherig und drusig. Aufser den Akanthit- und Argentitkrystallen und kleinen Pyritkrystallen sieht man noch rosettenförmige Gruppen lamellarer Calcitkrystalle von gelblicher bis bräunlicher Farbe; die gemeinsame Unterlage ist Quarz.

Uebrigens ist das Vorkommen kein neues, sondern die Stücke stammen aus dem Ende des vorigen Jahrhunderts und blieben auch nicht ganz unbeachtet, wie eins von F. Mohs (in der Beschreibung des Mineralien-Cabinets des Hrn. Jac. Friedr. von der Null, Wien 1804, 2. Abth. S. 157, Nr. 2592) als ein sehr merkwürdiges Stück, ein zweites sehr reiches Exemplar in dem *Catalogus Stützianus*, Tom. V, *Metalla* 2 V, e, a 22 beschrieben wurde. Der Katalog enthält die Acquisitionen des k. k. Hof-Mineralien-Cabinets in den letzten Jahren des vorigen und den ersten des gegenwärtigen Jahrhunderts, bis 1808, mit kurzen Beschreibungen und Notizen. Von beiden werden die zweierlei Krystalle bemerkt und in der gegebenen Notiz von den Combinationen $\infty O \infty O$ oder den Hexaëdern des Argentit unterschieden.

X. *Notiz über die Tetartoëdrie im Tesseralsysteme;
von E. F. Naumann in Leipzig.*

Dafs eine *tetartoëdrische* Ausbildung des Tesseralsystems möglich sey, diefs ist bekanntlich von Mohs auf eine sehr bestimmte Weise durch Einführung der tetraëdrischen Pentagondodecaëder geltend gemacht worden, welche er als Viertelformen des Hexakisocäders beschrieb, und als *rechts* und *links* gebildete Körper unterschied. Dafs aber diese tetartoëdrische Ausbildungsweise auch *wirklich vorkommt*, diefs hat uns erst kürzlich Rammelsberg durch seine interessanten Beobachtungen über die Krystallformen des chlorsauren Natron gelehrt¹⁾; denn bis dahin wurde jene Ausbildungsweise als eine bloß hypothetische, aber in der Natur noch nicht nachgewiesene Erscheinung nur beiläufig in den Lehrbüchern der Mineralogie und Krystallographie mit zur Erwähnung gebracht. Durch Rammelsberg's Entdeckung ist nun auch *diese* merkwürdige Formbildung in der *Wirklichkeit* nachgewiesen, und damit eine theoretische Folgerung der Krystallographie zur thatsächlichen Berechtigung gebracht worden.

Bekanntlich besteht diese Entdeckung wesentlich darin, dafs an den meist vorwaltend hexaëdrischen Krystallen des chlorsauren Natron als untergeordnete Formen sowohl *Tetraëder* als auch *Pentagondodekaëder zugleich* ausgebildet vorkommen. Dieses simultane Auftreten zweier Formen, zwischen welchen man bisher überall eine so entschiedene Disjunction erkannt hatte, dafs man sie mit Recht aus zweierlei ganz verschiedenen Gesetzen der Formbildung, aus zweierlei ganz unvereinbaren Modalitäten der Hemiëdrie erklären zu müssen glaubte; diese Coëxistenz des Tetraëders und des Pentagondodekaëders an einem und demselben Individuo mußte wohl auf den ersten Anblick frappiren, und konnte selbst Zweifel an der Richtigkeit

1) Diese Annalen Bd. 90, 1853, S. 15 ff.

Poggendorff's Annal. Bd. XCV.

unserer Folgerungen über die Unvereinbarkeit der beiderlei Arten der Hemiëdrie hervorrufen.

Allein diese Folgerungen stehen unerschütterlich fest; denn als *hemiëdrische* Formen wird man das Tetraëder und das Pentagondodekaëder *niemals* an einem und demselben Krystalle beobachten, und *wo* sie beide zugleich vorkommen, wie am chlorsauren Natron, da sind sie uns als *tetartoëdrische* Formen gegeben. Es ist nämlich eine nothwendige Consequenz jener von Mohs am Hexakisoktaëder beschriebenen Tetartoëdrie, daß solche gleichzeitig das Octaëder zum Tetraëder und das Tetrakishexaëder zum Pentagondodekaëder umgestaltet, welche beide tetartoëdrische Formen zwar in ihrer äußeren *Erscheinung* mit den gleichnamigen hemiëdrischen Formen übereinstimmen, ihrem *Wesen* nach aber gar sehr wenig von ihnen abweichen, und namentlich auch den Gegensatz des *rechts* und des *links* Gebildetseyns eben so wohl zur Verwirklichung bringen, wie das tetraëdrische Pentagondodekaëder.

Die schönen Untersuchungen von Marbach haben nun gelehrt ¹⁾ daß die Krystalle des chlorsauren Natron diese *Enantiomorphie* wirklich besitzen, daß solche nicht nur geometrisch, sondern auch physikalisch als rechts und links gebildete Krystalle verschieden sind, indem sie, obwohl im Allgemeinen den Gesetzen der einfachen Strahlenbrechung unterworfen, dennoch die Erscheinungen der Circularpolarisation auf ähnliche Weise zeigen, wie dieß von den rechts und links gebildeten Quarzkrystallen und von den enantiomorphen Krystallen anderer Substanzen bekannt ist. Sonach kann es wohl nicht mehr bezweifelt werden, daß uns die Krystalle des chlorsauren Natron das *erste*, wirklich *erwiesene* Beispiel einer Tetartoëdrie des Tesseralsystems vorführen, und daß ihre Formen keinesweges als Combinationen von geneigtflächig- und parallelfächig-semiteßseralen Formen, was ganz undenkbar seyn würde, sondern vielmehr als Combinationen *quadrantotesseraler* Formen zu betrachten sind.

1) Diese Annalen Bd. 91, 1854, S. 482 ff.

Am leichtesten erkennt man die Wirkungen dieser Tetartoëdrie, wenn man sie als eine, nach den vier abwechselnden Raumoctanten wiederholte Hemiëdrie der parallelflächig - semitesseralen Formen in das Auge fast, dabei von den Dyakisdodekaëdern ausgeht, und auch die übrigen sechs Formen auf solche zurückführt; man erhält dann folgende Resultate:

- 1) die Dyakisdodekaëder verwandeln sich in tetraëdrische Pentagondodekaëder;
- 2) die Ikositetraëder verwandeln sich in Trigondodekaëder, welche zwar in ihrer Form mit den gleichnamigen hemiëdrischen Gestalten übereinstimmen, in ihrem Wesen aber von ihnen abweichen;
- 3) die Triakisoctaëder verwandeln sich in Deltoïddodekaëder, von welchen dasselbe gilt, wie von den Trigondodekaëdern;
- 4) die Pentagondodekaëder bleiben scheinbar unverändert, obwohl sie eigentlich nur mit ihren selben Flächen ausgebildet sind;
- 5) das Rhombendodekaëder verhält sich wie das Pentagondodekaëder;
- 6) das Octaëder verwandelt sich in das Tetraëder, und
- 7) das Hexaëder bleibt scheinbar unverändert.

Die Richtigkeit dieser Folgerungen wird dadurch bewiesen, daß die Formeln, welche zur Berechnung des tetraëdrischen Pentagondodekaëders $\frac{mOn}{4}$ dienen, uns

für $n = m$ die Formeln des Trigondodekaëders,

für $n = 1$ die Formeln des Deltoïddodekaëders,

für $m = \infty$ die Formeln des Pentagondodekaëders,

für $m = \infty$ und $n = 1$ die Formeln des Rhombendodekaëders,

für $m = n = 1$ die Formeln des Tetraëders, und

für $m = n = \infty$ die Formeln des Hexaëders

liefern. Es wird also durch diese Tetartoëdrie, welche, mit Ausnahme des Rhombendodekaëders und Hexaëders,

alle holoëdrische Formen *umgestaltet*, ein Inbegriff von paralleleflächigen und geneigtlächigen Formen erzeugt, in welchem das Tetraëder und das Pentagondodekaëder, diese beiden gewöhnlichsten *hemiëdrischen*, und als solche schlecht-hin *unvereinbaren* Formen, abermals, und zwar als ein paar *nothwendig zusammengehörige tetartoëdrische* Gestalten zum Vorschein kommen.

XI. *Ueber die Löslichkeit des neutralen schwefelsauren Lithions in Wasser;*
von P. Kremers.

Vor nicht langer Zeit ¹⁾ erwähnte ich zwei Salzatome (MnO, SO_3 und FeO, SO_3), welche beide innerhalb des Temperaturintervalls 0° und 100°C. ein Löslichkeitsmaximum zeigen, und hob dabei namentlich hervor, dafs von diesen beiden ein und derselben Gruppe angehörigen Salz-atomen dasjenige sein Löslichkeitsmaximum bei der relativ höheren Temperatur zeige, in welchem das Gewicht des variabeln positiveren Atoms das gröfsere ist. Mit dieser Erscheinung brachte ich eine andere sonderbare Thatsache in Zusammenhang, die nämlich, dafs sowohl Löslichkeitsmaxima als auch ein retrograder ²⁾ Lauf der Curven zwischen 0° und 100°C. in der Regel nur bei solchen Gliedern der einzelnen Reihen beobachtet wurden, deren positivere Atome ein relativ niedriges Gewicht haben. Es waren diese Thatsachen sämmtlich ganz gut vereinbar mit der auch schon damals aufgestellten Ansicht, *dafs die Löslichkeitscurven der verschiedenen Salzatome, könnte man sie nur hinreichend weit verfolgen, nicht wesentlich verschieden seyn würden und dafs nur das Temperaturintervall von 0°*

1) Pogg. Ann. Bd. 92, S. 510.

2) Bei steigender Temperatur von der Abscissenaxe ablaufend.

bis 100° C. bei den verschiedenen Salzatomen wesentlich verschiedene Curventheile abschneide.

Das neutrale schwefelsaure Lithion (LiO, SO_3) schien mir ganz geeignet, in dieser Hinsicht mit Erfolg untersucht zu werden. Da nämlich die Curve des Atoms KO, SO_3 zwischen 0° und 100° C. kein Löslichkeitsmaximum hat, die des Atoms NaO, SO_3 dagegen von 100° abwärts retrograd ist, bis sie bei ungefähr 33° C. ihr Löslichkeitsmaximum zeigt, so mußte die Curve des Atoms LiO, SO_3 , falls obige Ansicht auch auf sie anwendbar seyn sollte, retrograd seyn von 100° C. bis wenigstens unter 33° C., was ich denn auch bestätigt gefunden habe.

Die hiernächst folgende Tabelle enthält die Gewichtstheile Wasser, welche ein Gewichtstheil oder ein Atom ¹⁾ des wasserfreien Salzes bei der nebenstehenden Temperatur zur Lösung bedarf.

	1 Gew.	1 Atom.
0° C.	2,83	1,54
20	2,91	1,59
45	3,06	1,67
65	3,30	1,80
100	3,42	1,87 ²⁾

Die beiden ersten Lösungen von 0° und 20° wurden in der Weise erhalten, daß bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich gesättigte Lösungen bei den resp. Temperaturen im ersten Falle während dreier, im zweiten während einer Stunde verblieben, während welcher Zeit eine grössere Menge festen Salzes in dem oberen Theile der Lösung sich befand. Bei den Lösungen von 45°, 65° und 100° war letzteres nicht nöthig; die bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich gesättigten Lösungen wurden in den beiden ersten Fällen eine halbe, in dem letzten Falle eine Stunde bei den resp. Temperaturen erhalten. Die Lösungen wurden, wo nöthig, filtrirt, was in diesem Falle rasch und auch wohl

1) Die Löslichkeit des Atoms wurde wie früher berechnet.

2) Bereits Hermann giebt an, daß das Salz in heißem Wasser nicht merklich löslicher ist, als in kaltem (L. Gmelin).

ohne merklichen Verlust vor sich geht. Der Gehalt der Lösungen an wasserfreiem Salze wurde bestimmt durch Abdampfen und Glühen des Rückstandes. Diese Bestimmungsmethode ist in sofern wohl anwendbar, als das wasserfreie schwefelsaure Lithion nur wenig hygroskopisch ist ¹⁾, sie erfordert indess wieder besondere Vorsicht, weil das schwefelsaure Lithion bei 100° C. noch Krystallwasser zurückhält, welches bei höherer Temperatur unter lebhaftem Verknistern entweicht, welche letztere Erscheinung auch bereits Arfvedson hervorhebt (Gmelin).

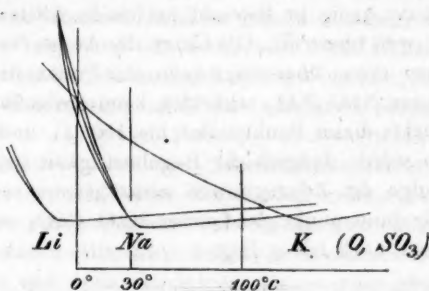
Ob eine bei gewöhnlicher Temperatur gesättigte Lösung von schwefelsaurem Lithion bei einer höheren Temperatur übersättigt bleiben kann, habe ich nicht weiter untersucht. Sofern ich nur zeigen wollte, daß die Curve retrograd ist, kam diese Frage auch weniger in Betracht, weil die Curve um so mehr retrograd wird, je mehr eine etwaige Uebersättigung bei den Temperaturen 45°, 65° und 100° beseitigt wurde, was ich denn auch soviel als möglich gethan habe. Eine mehr als gewöhnliche Uebersättigung ist hier auch weniger zu vermuthen, als vielmehr bei Temperaturen, welche zunächst unter dem Löslichkeitsmaximum liegen, wie es beim schwefelsauren und kohlensauren Natron so deutlich hervortritt und wie ferner die bei gewöhnlicher Temperatur mehr als gewöhnliche Uebersättigung der salpetersauren Strontianerde und des Bromnatriums die Nähe eines Löslichkeitsmaximums vermuthen läßt.

In Folge des relativ niedrigen Atomgewichts des Lithiums mögen die Salze dieses Metalls ein besonders ergiebiges Feld darbieten, wenn man retrograde Curven oder Löslichkeitsmaxima innerhalb der Gränzen 0° und 100° C. aufsuchen will.

Neben der bisher erörterten Frage bietet die Löslichkeitscurve des Atoms LiO , SO_3 auch eine Stütze für die früher aufgestellte Ansicht über das regelmässige Fortrücken

1) Das wasserfreie schwefelsaure Lithion entzog einer bei 15° C. mit Wasserdampf gesättigten Luft während 5 Stunden nur 0,58 Proc. seines Gewichts Wasser. (1 Atom Wasser berechnet sich zu 16,5 Proc.)

der Zonen gleichen Verhaltens. Um dies mit wenigen Worten erläutern zu können, habe ich die folgende Zeichnung entworfen, welche das zwischen 0° und 100° C. Beobachtete und das jenseits dieser Temperaturen Wahrscheinliche darstellt.



Die positive Zone der Atome LiO , SO_3 und NaO , SO_3 erstreckt sich danach von unbestimmt unter 0° bis zu ungefähr 30° C. über Null; dieselbe Zone der Atome LiO , SO_3 und KO , SO_3 von noch unbestimmt unter 0° bis bereits unbestimmt über 100° C.; endlich dieselbe Zone der Atome NaO , SO_3 und KO , SO_3 von bereits 9° über Null bis ebenfalls unbestimmt über 100° C. Die oberen und unteren Grenzen ein und derselben Zone scheinen demnach auch für die einzelnen Glieder dieser Gruppe genau ebenso aufeinander zu folgen, wie es früher für die Gruppe PO , P_1O_5 gezeigt wurde, wenn P durch Na oder K und P₁ durch N, Cl, Br, J oder Sb ersetzt wird.

Es ist nicht zu leugnen, daß die bereits früher besprochenen Störungen, welche die Grenzen der Zonen durch das Phänomen der Uebersättigung erleiden können, mehr oder weniger verschwinden gegen den großen Abstand, welchen die gleichen Grenzen einer gleichen Zone bei verschiedenen Salzen zeigen, daß also dieses Phänomen, sollte es mitunter auch nur schwierig zu beseitigen seyn, doch nie so störend auftreten wird, als es auf den ersten Blick erscheinen mag. Wenn z. B. die Uebersättigung des schwefelsauren Natrons nach Loewel unter -20° C. nicht mehr

existirt, wenn also bei dieser Temperatur die drei Curven NaO , SO_3 ; βNaO , SO_3 und αNaO , SO_3 sich wieder vereinigen, so sind die Temperaturen, bei welchen die Curve KO , SO_3 jede der drei vorangehenden schneidet, um nur wenige Grade verschieden; es kommen solche Unterschiede wenig in Betracht bei einem Abstände, welcher 100° weit übertrifft. Die Curve des Atoms NaO , ClO_3 kann ferner etwas übersättigt seyn, der Punkt, in welchem sie die Curve NaO , NO_3 schneidet, kann etwas über 32°C. liegen; rückte dieser Punkt selbst bis 100°C. und darüber hinauf, so würde dadurch die Regelmäßigkeit in der Aufeinanderfolge der Zonengränzen nicht gestört seyn, weil der Durchschnittspunkt der Curven NaO , BrO_3 und NaO , NO_3 immer noch höher liegt.

XII. Ueber die Färbung des Glases durch die alkalischen Schwefelmetalle und deren dem Schwefel analogen Farbenveränderungen beim Erhitzen;
von D. C. Splitgerber.

Im Jahre 1839 habe ich in diesen Annalen auf ein gelbes Glas aufmerksam gemacht, dessen auffallende Eigenschaft durch die interessante Arbeit des Hrn. Magnus über den rothen und schwarzen Schwefel einen neuen Aufschluss gewonnen haben dürfte, indem es namentlich scheint, als ob der Schwefel auch in seine Verbindungen mit den alkalischen Metallen diese Modificationen überträgt, welche dann dem Silicate ihre Farben mittheilen.

Der vollständigeren Uebersicht wegen erlaube ich mir einiges aus der früheren Mittheilung kurz zu wiederholen und bemerke, daß man dieses Glas dadurch erhält, daß man eine verkohlbare Substanz z. B. Borke, Weinstein, Zucker u. dergl. m. zum gewöhnlichen weißen Glassatz

mischt, dabei aber jeden Sauerstoff abgebenden Zusatz fortläßt.

Man hielt früher dafür, daß diese Färbung von Kohle herrühre; ich habe aber dort gezeigt, daß diese gelbe Farbe vom Schwefel oder vielmehr von der Verbindung desselben mit den alkalischen Metallen veranlaßt werde, welches aus den, die angewandte Potasche oder Soda verunreinigenden schwefelsauren Salzen durch den kohlenhaltigen Zusatz reducirt worden sind, und eine sehr stark tingirende Kraft haben.

Dieses Glas, wenn es hinreichend intensiv gefärbt ist und bei vier Millimeter Dicke eine braungelbe Farbe hat, wird bei einem schwachen Rothglühen von ungefähr zehn bis funfzehn Minuten, wobei es nicht erweicht, immer dunkler und undurchsichtiger; bis es aber ganz undurchsichtig geworden ist, läßt es nur das einfache rothe Licht hindurch und giebt das sogenannte schwarze Glas, welches man zu den Polarisations-Apparaten verwendet, und welches bei dem richtigen Grad der Durchsichtigkeit sich auch sehr gut zur Beobachtung der Sonne eignet, die dadurch ihres Glanzes beraubt wird.

Wird dieses möglichst undurchsichtig gewordene Glas (welchen Punkt genau zu treffen einige Uebung erfordert), und welches bei der ersten Erhitzung seine scharfen Kanten behalten hatte, einem höheren Hitzgrad ausgesetzt, so daß dieselben sich abrunden und die Flächen gebogen werden, so wird es wieder durchsichtig, und man stellt dadurch die ursprüngliche Färbung wieder her; und wiederum etwas erhitzt, wird es wieder dunkler gefärbt.

In dem früheren Aufsatz wies ich schon auf die große Analogie dieser Erscheinung mit der beim Erhitzen des Schwefels hin; und beim Erhitzen der Schwefelmetalle für sich finden auch ähnliche aber weniger beständige Farbenwechsel statt.

Der Vorgang nun bei dieser merkwürdigen Farbenveränderung des gelben Glases, bei welcher eine chemische Zersetzung der verschiedenen Bestandtheile nicht anzuneh-

men ist, besteht also wohl darin, daß bei einer geringeren Temperaturerhöhung das Schwefelmetall in seine zuerst dem rothen und dann dem schwarzen Schwefel analoge Modification übergeht und sich im letzteren Zustand ausscheidet, und endlich dadurch das Glas ganz undurchsichtig macht, in sofern das Schwefelmetall in hinreichender Menge darin aufgelöst war, denn ein nur hellgelb gefärbtes wird gar nicht dunkel, viel weniger undurchsichtig beim Erhitzen. Bei beginnendem Schmelzen des Glases wird die Ausscheidung des schwarzen Schwefelmetalls aber von der Masse wieder aufgelöst und dasselbe in seinen früheren Zustand die gelbe Modification zurückgeführt.

Bei der Analyse fand ich ein solches braungelbes Glas, welches die Veränderung der Farbe sehr schön zeigte, zusammengesetzt aus:

62,43 Kieselerde

9,46 Kalkerde

1,72 Thonerde, Eisenoxyd und Manganoxyd

26,04 Kali

0,35 Schwefel,

also ungefähr ein Drittel Procent Schwefel enthaltend, der aus dem schwefelsauren Baryt berechnet wurde, welcher gleich nach Abfiltrirung der Kieselerde durch Chlorbarium niedergeschlagen worden, nachdem beim Aufschließen des Glases Krystalle von Salpeter zu der im glühenden Fluß befindlichen Masse gesetzt waren, um den Schwefel zu oxydiren. Bei der Darstellung eines solchen Glases gab z. B. der Zusatz von $1\frac{3}{4}$ Procent schwefelsaures Natron zum reinen weißen Glassatz bei gleichzeitigem Zusatz von Zucker schon eine starke braungelbe Färbung, in welcher Glasmasse sich also auch ungefähr nur $\frac{1}{3}$ Procent Schwefel befindet.

Beim Zusatz von Zucker allein zum reinen Satz blieb das Glas weiß, wie vorausszusehen war, da derselbe fortbrannte ohne eine Spur im Glase zu hinterlassen; übrigens mag wohl unter besonderen Umständen, z. B. in einem ver-

geschlossenen Tiegel geschmolzen, Kohle im Glase bleiben, und will ich darüber noch Versuche anstellen.

Auch darin hat, wie früher erwähnt worden, das gelbe Glas bei seinen verschiedenen Veränderungen die grösste Aehnlichkeit mit dem erhitzten Schwefel, dafs das Farbenspectrum dadurch betrachtet bei zunehmender Dicke und Färbung alle stärker gebrochenen Strahlen auslöscht bis zuletzt das äufserste Roth nur noch allein sichtbar bleibt; während beides in dünneren Schichten aufser dem rothen Licht noch oranges, gelbes und etwas grünes hindurchläfst. Angeräuchertes Glas läfst dagegen mehr gelbe als rothe Strahlen hindurch.

Was die Fähigkeit von der Wärme durchstrahlt zu werden, die Diathermanität, dieses Glases betrifft, sowohl wenn es gelb, als wenn es nach dem Erhitzen beim durchfallenden Licht dunkelroth und zugleich beim zurückgeworfenen schwarz erscheint; so fand sich zwischen beiden, wenn sie von derselben Dicke waren, kein Unterschied, wie diess auch mit der bisherigen Erfahrung übereinstimmt; dagegen bemerkte ich, dafs ein weifses Spiegelglas mehr Wärmestrahlen hindurchliefs und zwar, wenn die Nadel des Galvanometer im ersten Fall nur vier Grad abgelenkt wurde, im letzten sechs Grad, welche beide Zahlen bei der geringen Ablenkung auch als das Verhältnifs der hindurchgegangenen Wärmestrahlen angenommen werden können.

Endlich habe ich noch versucht aus einer Platte jenes dunkelrothen Glases, indem ich sie zu einem Prisma mit einem brechenden Winkel von vier Grad schleifen liefs, ein, wenn auch nicht ganz genaues, Photometer für rothes Licht zu machen. Ueber dasselbe läfst sich nämlich ein mit einem Loch versehenes Blech schieben, durch welches die verschiedenen leuchtenden Körper zu beobachten sind; aus einer am Rande befindlichen Eintheilung kann man dann die Dicke des Glases an den verschiedenen Stellen berechnen, an welchen jene aufhören sichtbar zu seyn, und daraus auf ihre Intensität schliessen. Es gehört hierzu aber, dafs die Glasplatte durchaus gleichmäfsig gefärbt sey, wel-

ches man selten findet. Besser dürfte es noch seyn, wenn der brechende Winkel noch geringer als vier Grad ist, und wenn man zwei solche prismatisch geschliffene Gläser übereinander schiebt, so dafs man jede erforderliche Dicke dadurch hervorbringen kann.

XIII. *Ueber die im Königreich Bayern während des Herbstes 1854 ausgeführten magnetischen Messungen; von Lamont.*

(Mitgetheilt vom Hrn. Verf. aus den Gelehrt. Anzeig. d. K. Bayr. Akad. d. Wissensch. 1855.

Nachdem durch meine magnetische Messungen in den Jahren 1849 bis 1852 ¹⁾ die nöthige Grundlage zur Verzeichnung des Laufes der magnetischen Curven hergestellt, und darnach magnetische Karten ²⁾ angefertigt waren, stellte sich heraus, dafs in Bayern verschiedene Landstriche vorkommen, wo ein *anomaler Stand des Erdmagnetismus angetroffen wird*.

Da die nähere Untersuchung der vorkommenden Anomalien wichtige Resultate hinsichtlich der Natur des Erdmagnetismus zu versprechen schienen, so wurde von der k. Staatsregierung genehmigt, dafs weitere Beobachtungen zu solchem Behufe vorgenommen werden sollten. In Folge dessen habe ich mich im verflossenen Herbst zunächst nach dem südöstlichen Theile von Bayern begeben, und daselbst eine grofse Anzahl von Stationen magnetisch bestimmt:

- 1) Magnetische Orts-Bestimmungen an verschiedenen Punkten des Königreichs Bayern und an einigen auswärtigen Stationen. I. Theil, München 1854.
- 2) Magnetische Karten von Deutschland und Bayern nach den neuen bayrischen und österreichischen Messungen unter Benutzung einiger älterer Bestimmungen. München 1854.

hierauf bereiste ich den bayerischen Wald von Passau bis Kötzing, und besuchte diejenigen Punkte, die zur Bestimmung des Laufes der magnetischen Curven am meisten sich eigneten. Endlich nahm ich eine Bereisung der Gegend südöstlich von Nürnberg vor, wo ebenfalls abnorme Verhältnisse sich darstellen.

Im Ganzen habe ich auf diesen Excursionen mehr oder weniger vollständige magnetische Bestimmungen an ungefähr hundert Stationen vorgenommen.

Das auf solche Weise gesammelte Material hat zunächst dazu beigetragen, die *Form der Störungen* genauer zu bestimmen. Die Modification der magnetischen Curven innerhalb eines Störungsbezirkes stellt nebenstehender Holzschnitt dar. In jedem Störungsbezirke läßt sich ein Centralpunkt *o* nachweisen, in dessen Nähe die beiderseits befindlichen Declinations-Curven *ab*, *a'b'* und Horizontal-Intensitäts-Curven *cd*, *c'd'* entgegengesetzte Ausbeugungen zeigen¹⁾; in dem Centralpunkt selbst laufen die Curven mit geringer Ausbeugung durch. Schon in den herausgegebenen Karten läßt sich diese Störungsform erkennen, wird aber deutlicher hervortreten, wenn die jetzt vorliegenden vollständigeren Materialien benutzt werden.

Wird nun gefragt, durch welche Kräfte eine solche Modification der magnetischen Curven hat entstehen können, so bietet die Mathematik die nöthigen Hülfsmittel dar, die Frage zu beantworten, und man gelangt zu dem ganz präzisen Resultate: es muß im Mittelpunkt *o* ein magnetischer Südpol als wirksam angenommen werden. Diese Hypothese erklärt die Erscheinungen vollkommen, und es giebt gar keine andere Hypothese, welche als genügend betrachtet werden könnte.

Nun wäre weiter in Betracht zu ziehen, in welchem Verhältnisse die störenden Kräfte zu der Gesamtkraft des

1) Die Inclinationscurven stehen in engem Zusammenhange mit den Horizontal-Intensitäts-Curven.

Erdmagnetismus stehen. Nach dem gegenwärtigen Stande unserer Kenntnisse sind wir genöthigt, den Erdkern als einen Magnet uns vorzustellen, dessen nördliche Hälfte südlichen, und dessen südliche Hälfte nördlichen Magnetismus enthält. Zunächst wäre die Frage zu entscheiden, ob wir die Störungen dem Erdkerne zuzuschreiben haben, oder ob einzelne magnetische Massen anzunehmen seyen, die unmittelbar unter der Erdoberfläche sich befinden. Gegen letztere Annahme streiten zwei gewichtige Gründe: erstens üben alle magnetischen Massen, die wir bisher kennen gelernt haben, *nur in der Nähe* einen Einfluß aus, in größerer Entfernung verschwindet der Einfluß gänzlich, und zweitens hätten wir bei magnetischen Massen zu erwarten, daß *bald ein Südpol, bald ein Nordpol* als wirksam hervortreten würde, während dem obigen zufolge alle Störungen durch südlichen Magnetismus erzeugt werden. Ich trage demnach kein Bedenken, die Behauptung aufzustellen, daß die Störungen ebensowohl als die Hauptkraft des Magnetismus vom Erdkerne ausgehen.

Da ferner der Erdkern unter unserm Wohnsitze südlichen Magnetismus hat, und die Störungen ebenfalls von südlichen Magnetismus veranlaßt werden, so folgt, *daß die Störungen bei uns nur dadurch entstehen, daß an einzelnen Punkten der südliche Magnetismus des Erdkerns stärker hervortritt.*

Fragt sich, wie wir uns dieses Hervortreten zu denken haben, so bietet sich von selbst eine so einfache und naturgemäße Hypothese dar, daß kaum ein Zweifel zulässig ist. Es würde nämlich aller Wahrscheinlichkeit widerstreben, wenn wir annehmen wollten, der Erdkern (den wir uns als eine ganz *compacte*, in seiner Beschaffenheit oder Zusammensetzung von den Materialien der Oberfläche verschiedene Masse denken müssen ¹⁾) sey von einer *glatten*

1) Es ist nicht zulässig, anzunehmen, daß der Erdkern eine gleiche Beschaffenheit habe, wie die uns bekannte Oberfläche, und daß im Kerne nur eine stärkere Compression stattfinde: der Kern ist vielmehr als völlig von den Substanzen der Oberfläche verschieden zu betrachten. Man

Oberfläche begränzt, vielmehr werden hie und da *Erhöhungen* — Berge und Bergzüge — vorkommen, die nothwendig einen stärkern Magnetismus äufsern werden. Von diesen wird also das stärkere Hervortreten des südlichen Magnetismus an einzelnen Punkten bedingt.

Wir gelangen demnach zu folgender Vorstellung der magnetischen Verhältnisse der Erde: »*die Erde besteht aus einem kugelförmigen, compacten, magnetischen Kern mit mehr oder minder beträchtlichen Erhöhungen, dann aus einem dünnen Ueberzuge von lockerem Gefüge, gröfseren und kleineren Felsenstücken und fein zertheilten Substanzen,*« deren nähere Charakterisirung in den Bereich der Geologie gehört ¹⁾, Wenn eine Bergspitze des Kerns der Erdoberfläche nahe kommt, so übt sie einen ihrer Gröfse entsprechenden Einflufs aus, und ändert mehr oder weniger in der oben beschriebenen Weise den Verlauf der magnetischen Curven.

Da die Unregelmäfsigkeiten der magnetischen Curven durch die Berge und Bergzüge des Erdkerns bedingt sind, so kann man sagen, dafs *eine genaue magnetische Karte gewissermassen die äufsere Fläche des Erdkerns repräsentire.*

Die Form des Erdkerns braucht keineswegs mit der Form des Ueberzuges hinsichtlich der Erhöhungen übereinzustimmen: meine Beobachtungen zeigen, dafs in der That eine solche Uebereinstimmung in mehreren Fällen entschieden nicht vorhanden ist. In so fern also blofs die *Form der Erdoberfläche* in Betracht kommt, ist eine Berücksichtigung der Verhältnisse des Kerns völlig ohne Bedeutung: will man aber gewaltsame Revolutionen oder allmähliche Uebergänge vorzeichnen, wodurch der Ueberzug des Erd-

kann sich den Kern der Erde als metallisch oder als durchzogen von zahlreichen Adern von Eisen und andern Metallen denken, etwa so wie es bei manchen Meteorsteinen der Fall ist: Compactheit bleibt aber immerhin eine nothwendige Bedingung.

- 1) Eine Andeutung der Art und Weise zu geben, in welcher die Bildung des Kerns stattgefunden haben mag, unterlasse ich absichtlich, um nicht in das Gebiet der Geologie überzugreifen. Die von mir aus der Untersuchung des Erdmagnetismus abgeleiteten Thatsachen und Bedingungen sind mit den manigfaltigsten geologischen Hypothesen vereinbar.

kerns umgestaltet und auf den gegenwärtigen Stand geführt wurde, so wird ein nothwendiger Zusammenhang mit der Form des Kerns anerkannt werden müssen; ich habe deshalb die Hoffnung, daß die Herstellung genauer magnetischer Karten für die weitere Ausbildung der Geologie von wesentlichem Nutzen seyn werde.

Die Hypothese, die ich im Vorhergehenden angedeutet habe, steht nicht bloß mit dem Erdmagnetismus, sondern auch mit vielen anderen Verhältnissen der Erde im Zusammenhang, und die Untersuchung dieser Verhältnisse wird dazu dienen, eine Bestätigung oder Widerlegung der Hypothese herbeizuführen.

Vor Allem wird hier die Wärme in Betracht kommen.

Ein Erdkern, wie ich ihn oben beschrieben habe, wird eine große Leitungsfähigkeit für die Wärme besitzen: deshalb wird die Wärme, wenn sie auch ursprünglich in dem Kerne ungleich vertheilt war, sich längst ausgeglichen haben. *Der Kern hat gegenwärtig in allen Theilen gleiche Temperatur.* Da die Wärme von der Oberfläche der Erde an gegen den Kern zunimmt, so ist der Kern beträchtlich wärmer als der äußere Ueberzug. Wenn demnach der Kern irgendwo eine große Erhöhung hat, welche der Erdoberfläche nahe kommt, so hat die Wärme von dieser Erhöhung aus eine dünnere Schicht zu durchdringen, um zur Erdoberfläche zu gelangen. Auf solche Weise wird in den magnetischen Störungsbezirken eine größere Bodenwärme entstehen, deren Einfluss insbesondere an der Vegetation sich äußern muß. Hiemit stimmen die Vegetationsverhältnisse im südöstlichen Theile Bayerns, in der Umgegend von Straubing (verglichen mit dem bayerischen Walde, der zwischen zwei Störungsbezirken sich befindet), in der Gegend von Bamberg und in der Vorderpfalz auf eine höchst überraschende Weise überein.

Die längst von Brewster und Muncke wahrgenommene Aehnlichkeit der magnetischen und Temperatur-Curven erhält durch das eben Gesagte eine causale Begründung,

und liefert ihrerseits eine Bestätigung der im Vorhergehenden aufgestellten Ansichten.

Ich breche jedoch hier die weitere Ausführung einer Hypothese ab, welche für meine ferneren magnetischen Untersuchungen eine Grundlage darbieten soll, die ich aber bei gegenwärtiger Gelegenheit nur als Nebensache habe anführen wollen. Der Hauptzweck meines Vortrages geht dahin, anzuzeigen, daß ich in Folge des mir von der k. Staatsregierung ertheilten Auftrages im verflossenen Herbste eine sehr beträchtliche Anzahl magnetischer Ortsbestimmungen ausgeführt habe, welche, wie ich hoffe, zur Ergründung der Verhältnisse des Erdmagnetismus einen nicht ganz unwichtigen Beitrag liefern werden.

XVI. Ein neuer einfacher Licht-Interferenzversuch; von Dr. Adolph Poppe in Frankfurt a. M.

Man führe von einem Punkte eines Stanniolblättchens aus drei kleine etwa 1 Millimeter lange Schnitte unter Winkeln von 120° , biege dann die drei stumpfwinkligen Lappen vorsichtig zurück, so daß sie auf der Ebene des Blättchens ungefähr senkrecht stehen, so entsteht eine kleine Oeffnung von der Gestalt eines gleichseitigen Dreiecks. Mit Hülfe eines feinen Pinsels bringe man ein Tröpfchen klaren Oeles (oder auch Wassers) über diese Oeffnung. Ein Theil der Flüssigkeit wird sich vermöge der Capillarattraction in das Loch ziehen, das Uebrige breitet man auf der Vorderseite gleichmäßig rings um die Oeffnung dergestalt aus, daß die Flüssigkeit auf dieser Seite eine ebene oder schwach convexe Fläche bildet. Sieht man nun durch die Oeffnung dieses in eine geeignete Fassung eingeschlossenen Präparates nach einem leuchtenden Punkte, so nimmt

das dicht vor die Oeffnung gehaltene Auge ein sehr schönes und scharf ausgeprägtes Interferenzphänomen wahr. In der Mitte des Sehfeldes erblickt man auf lichtgrauem Grunde drei Systeme hyperbelähnlich gebogener schwarzer Streifen, welche durch helle Zwischenräume getrennt sind. Die Axen der drei Systeme stoßen unter Winkeln von 120° in einem Punkte zusammen. Bedient man sich des weißen Sonnenlichtes, so erscheinen die Streifen gegen die Mitte des Gesichtsfeldes hin farbig gesäumt. Betrachtet man die Erscheinung durch ein rothes Glas, so findet man die Anzahl der sichtbaren dunkeln Streifen bedeutend vermehrt. Eines verfinsterten Zimmers bedarf es zu diesem Versuche nicht. Es genügt, das Präparat zur Abhaltung des Seitenlichts in die hohle Hand zu nehmen, oder noch besser, vor einem innen geschwärzten Rohr zu befestigen und das Sonnenbild, welches von der vorderen Fläche einer Sammellinse von 6 bis 8 Zoll Brennweite oder einem geschwärzten Glase von ähnlicher Wölbung zurückgestrahlt wird, aus einer Entfernung von einigen Schritten zu betrachten, um die Erscheinung recht deutlich vor Augen zu haben.

Die Erklärung des Phänomens ist einfach. Es bilden sich nämlich durch die Adhäsion der Flüssigkeit an den drei zurückgebogenen stumpfwinkligen Lappen besondere gegen die Mitte der Oeffnung hin sich abflachende dachartige Erhebungen oder Flüssigkeitshügel, welche, dem Interferenzprisma analog, die durchgehenden Lichtstrahlen zur Interferenz bringen. Die Zunahme des Abstandes der dunkeln Streifen mit ihrer Annäherung an die Mitte des Gesichtsfeldes steht mit dem allmählichen Flacherwerden der Flüssigkeitsprismen gegen die Mitte der Oeffnung hin in naturgemäßem Zusammenhange. Es könnte sonach dieser Versuch gewissermaßen als eine Modification, oder wenn man will, Vereinfachung des bekannten Fundamentalversuchs mit den Spiegeln oder dem Prisma betrachtet werden. Mit der Verdunstung des Wassertropfens oder der künstlichen Verminderung des Oeltropfens sieht man das Phänomen in eine Reihenfolge regelmäßiger Phasen von prächtigem Farbenwechsel übergehen, indem sich in

der Mitte des Gesichtsfeldes ein regelmässiges Sechseck bildet, welches, mit *Roth* anfangend, der Reihe nach in die übrigen Farben des Spectrums übergeht, während sich an seine Seiten unter stetem Farbenwechsel andere reguläre Sechsecke perlenartig schliessen. Je mehr solcher Reihen sich bilden, desto kleiner werden die Sechsecke, bis sie zuletzt nicht mehr erkennbar sind. Dann ist nur noch ein dreieckiger mit sehr feinen den Höhenperpendikeln parallelen schwarzen Linien durchzogener Raum sichtbar, welcher in dem Maasse dunkler wird, als er sich ausbreitet, bis endlich das Platzen des Flüssigkeitshäutchens der ganzen Erscheinung ein Ende macht.

Da durch jeden zurückgebogenen Lappen der Stanniolöffnung ein System neben einander liegender dunkler Streifen entstehen muss, welche von der Mitte der Polygonseite gegen das Centrum der Oeffnung hin in divergirender Richtung laufen, so lässt sich schon zum Voraus auf die Beschaffenheit der Interferenzfigur schliessen, welche bei irgend einer andern polygonalen Oeffnung zu erwarten ist. Vorliegende Mittheilung beschränkt sich daher auf die Beschreibung jener bei einer dreieckigen Oeffnung entstehenden Interferenzerscheinung ¹⁾.

XV. Ueber die Prüfung der Schwefelsäure; von Wittstock.

Wenn man eine Spur von selenichter Säure und darauf einige Tropfen einer Eisenvitriollösung zu concentrirter Schwefelsäure setzt, so erhält man eine Reaction, die der ganz vollkommen ähnlich ist, welche entsteht, wenn Eisenvitriollösung einer Schwefelsäure hinzugefügt wird, welche eine Spur einer höheren Oxydationsstufe des Stickstoffs

1) Der Hr. Verf. hat mir einige dieser kleinen Apparate übersandt, welche die beschriebene Erscheinung sehr deutlich zeigen. P.

enthält. In beiden Fällen wird die Gränze bei den Flüssigkeiten purpurroth gefärbt.

Diese Aehnlichkeit beider Reactionen verschwindet aber nach kurzer Zeit. Die durch selenichte Säure hervorgebrachte wird bald roth durch fein zertheiltes Selen; schneller geschieht dies durchs Erhitzen oder durchs Verdünnen des Ganzen mit Wasser. Nach längerer Zeit setzt sich dann das fein zertheilte Selen zu Boden.

Ich fand diese Reaction bei der Prüfung einer käuflichen concentrirten Schwefelsäure mittelst einer Eisenvitriollösung. Im ersten Augenblicke glaubte ich jene durch eine Oxydationsstufe des Stickstoffs verunreinigt, überzeugte mich aber nach kurzer Zeit, daß ich es mit einer selenhaltigen Schwefelsäure zu thun hatte.

XVI. Ueber den Sauerstoff im activen Zustande (*état naissant*); von Hrn. August Houzeau.

Die Betrachtung des merkwürdigsten Falles der Ausscheidung des Sauerstoffs im Entstehungszustand, desjenigen nämlich bei Bildung des oxydirten Wassers, führte mich zu der Vermuthung, daß wenn es gelänge, von den beiden mit Baryum zum Bioxyde verbundenen Atomen Sauerstoff das bewegliche Atom außer Berührung einer jeden oxydirbaren Substanz zu setzen, dieses bei seiner Entwicklung die ausgezeichnetsten oxydirenden Eigenschaften besitzen würde. Und wirklich ist dem so, wenn man das Monohydrat der Schwefelsäure bei niedriger Temperatur auf Baryumbioxyd einwirken läßt.

Von verschiedenen Apparaten, die mir im Laboratorium des Hrn. Boussingault zur Darstellung des activen Sauerstoffs (*oxygène naissant*)¹⁾ dienten, bestand der einfachste

1) In Ermangelung eines geeigneteren Namens dürfte es wohl zweckmäßig seyn, den auf nassem Wege dargestellten Sauerstoff *activen* Sauerstoff

aus einem tubulirten Ballon, dessen engerer Hals eine Röhre, trug, die zu einer mit Wasser gefüllten Eprouvette führte. Die Schwefelsäure wurde zuerst hineingeschüttet, dann das Hyperoxyd in kleinen Stücken, und darauf der Hals des Ballons rasch durch einen Korkstöpsel verschlossen. Die Gasentwicklung läßt nicht lange auf sich warten, und geht desto rascher, je mehr sich das saure Gemisch erwärmt. Es ist daher in gewissen Fällen nöthig, die Reaction durch Eintauchung des Ballons in ein bis 50 oder 60° C. erwärmtes Marienbad zu befördern, wie es andererseits zuweilen unerläßlich ist, sie durch Anwendung von kaltem Wasser zu mäßigen.

Der active Sauerstoff ist ein farbloses Gas von starkem Geruch. Er muß mit Vorsicht eingeathmet werden; geschieht dieß in zu großer Menge, so erregt er Uebelkeiten, welche Erbrechen zur Folge haben können. Auch wird sein Geruch, der anfangs nichts Abstossendes hat, unerträglich, wenn man ihn oftmals einzieht. Sein Geschmack erinnert etwas an den des Hummers.

Bis 75° C. erhitzt oder dem Sonnenlicht ausgesetzt, verliert er alle seine activen Fakultäten. In Gegenwart von Wasser und bei gewöhnlicher Temperatur oxydirt er die meisten Metalle, selbst Silber; im Allgemeinen oxydirt er die Oxydule höher und verwandelt die arsenige Säure in Arsensäure. Alkalien (Kali, Natron, Kalk, Baryt) und Säuren (Schwefel-, Phosphor- und Salpetersäure) reagieren stark auf ihn.

Andererseits erleidet das Ammoniak durch den activen Sauerstoff eine tiefgreifende Veränderung; die Bestandtheile desselben werden wahrhaft verbrannt und das Resultat

zu nennen, da man ja auch den durch Glühen dargestellten im Entstehungszustand betrachten kann. Ueberdies möchten die merkwürdigen Eigenschaften der neuen Modification des Sauerstoffs wohl nicht dem Entstehungszustand (in welchem Hr. H. seine Versuche auch gar nicht vorgenommen hat) zuzuschreiben seyn, als vielmehr der niederen Temperatur bei der Darstellung. Wissen wir es ja auch schon von anderen elementaren Körpern, z. B. Phosphor, Schwefel, Chrom etc. daß die Temperatur die Eigenschaften derselben bleibend verändern kann. P.

tat dieser Verbrennung ist eine salpetersaure Verbindung. In der That braucht man nur in eine mit dem riechenden Gase gefüllte Eprouvette einen mit Ammoniakflüssigkeit benästen Glasstab zu stecken, um sogleich das Gefäß reichlich mit weissen Dämpfen vom salpetersauren Ammoniak gefüllt zu sehen.

Das nicht selbstentzündliche Phosphorwasserstoffgas, welches bekanntlich bei $+ 20^{\circ}$ C. vom gewöhnlichem Sauerstoff nicht verändert wird, brennt dagegen in dem activen Gase unter Lichtentwicklung.

Auch die in Wasser gelöste Chlorwasserstoffsäure kann der energischen Affinität des activen Sauerstoffs nicht widerstehen. Sein Wasserstoff wird verbrannt, und das Chlor in Freiheit gesetzt, welches nun Goldblättchen auflöst.

Der active Sauerstoff ist also chlorirend, wie das Chlor oxydirend, und in der That ist es dieses merkwürdige Verbrennungsvermögen, dem die Hyperoxyde der Metalle ihre Eigenschaft verdanken, aus der Chlorwasserstoffsäure Chlor zu entwickeln.

Noch rascher wirkt das riechende Gas auf Jodkalium, dessen Jod es in Freiheit setzt. Es entfärbt die Tincturen von Lackmus, Cochenille, Campecheholz, schwefelsaurem Indigo u. s. w. und bekundet also ein Bleichvermögen, welches ihm selbst das Chlor nicht streitig machen kann. Poröse Körper absorbiren es und verändern es zugleich auffallend, indem man es nur langsam durch eine Glasröhre zu leiten braucht, die mit Asbest, Platinschwamm, Charpie, gekämmter Baumwolle, Flanelllappen u. s. w. gefüllt sind, um seinen Geruch und seine oxydirenden Eigenschaften zu vernichten.

Ogleich die Gesammtheit der eben angeführten Eigenschaften nicht gestattet, den activen Sauerstoff mit dem gewöhnlichen zu verwechseln, so glaube ich doch, daß die Verschiedenheit beider durch eine vergleichende Zusammenstellung ihrer Eigenschaften noch mehr hervortreten wird. Das ist der Zweck der folgenden Tafel.

Gewöhnlicher Sauerstoff im freien Zustand bei $+15^{\circ}$ C.	Activer Sauerstoff im freien Zustand bei $+15^{\circ}$ C.
Farbloses, geruchloses, geschmackloses Gas	Farbloses, stark riechendes, nach Hummern schmeckendes Gas
Ohne rasche Wirkung auf blaues Lackmus	Entfärbt blaues Lackmus mit Schnelligkeit
Oxydirt nicht Silber	Oxydirt Silber
Ohne Wirkung auf Ammoniak	Verbrennt Ammoniak von selbst und verwandelt es in salpetersaures Ammoniak
Ohne Wirkung auf Phosphorwasserstoffgas	Verbrennt Phosphorwasserstoffgas augenblicklich unter Lichtentwicklung
Zersetzt nicht Jodkalium	Wirkt rasch auf Jodkalium und setzt Jod in Freiheit
Reagirt nicht auf Chlorwasserstoffsäure	Zersetzt Chlorwasserstoffsäure unter Freimachung des Chlors
Oxydirt schwach	Oxydirt und chlorirt stark
Sehr stabil bei allen Temperaturen	Stabil bei $+15^{\circ}$; wird gegen $+75^{\circ}$ C. zerstört.

Das Baryumbioxyd ist nicht der einzige Körper, der den activen Sauerstoff liefert; andere oxydirte Substanzen gaben mir ihn unter gewissen Umständen ebenfalls. In der That, wenn man die vielen chemischen Reactionen, zu welchen die oxydirten Verbindungen beitragen, und welche allein den größten Theil der in der Chemie vorkommenden Metamorphosen ausmachen, in ihrer Gesammtheit betrachtet, so erkennt man immer in dem gebundenen Sauerstoff die Exaltation, welche der active Sauerstoff im freien Zustand besitzt, und sogleich verliert, so wie man ihn aus seinen Verbindungen abscheidet. Diese Trägheit (*inertie*) ist um so charakteristischer, als sie auch auf den activen Sauerstoff übergeht, so wie dieser der Wirkung der Wärme oder des Lichts, oder dem Contacte gewisser Substanzen, mit welchen er keine Verbindung eingeht, unterworfen

wird. So wird die im gewöhnlichen Sauerstoff unveränderliche arsenige Säure durch den freien activen Sauerstoff direct oxydirt, ganz wie durch den Sauerstoff der Salpetersäure und den des Wassers, wenn dieses durch Chlor zersetzt wird.

Ebenso verhält es sich mit der Chlorwasserstoffsäure, welche von dem gewöhnlichen Sauerstoff und von den activen, nachdem dessen Activität durch eine Temperatur von 80° C. zerstört worden ist, keine Veränderung erleidet, dagegen bei Anwesenheit von Salpetersäure, Baryum-, Mangang-, Bleihyperoxyd und gewissen oxygenirten Salzen die Eigenschaft erlangt, Gold aufzulösen, ganz wie es mit dem activen Sauerstoff im freien Zustand der Fall ist.

Daher habe ich in meiner Abhandlung die Idee aufgestellt, daß der active Sauerstoff in den Verbindungen prä-existire. Man muß übrigens einsehen, daß die Methoden, welche man gewöhnlich zur Darstellung des Sauerstoffs anwendet, nicht geeignet sind, dieses Gas im ursprünglichen Zustand abzuscheiden, weil sie sich auf die Anwendung gewisser Agentien, wie Wärme, Licht und katalytische Kraft, stützen, welche die Activität des freiwerdenden Sauerstoffs zu zerstören fähig sind. Es scheint demnach auch, daß es unmöglich sey, durch Glühen der Hyperoxyde des Mangans, Baryums u. s. w. oder von Salzen, wie Chloraten, Chromaten u. s. w., activen Sauerstoff zu erhalten; gleich wie Priestley bei seinem merkwürdigen Versuch vom 1. August 1774, wobei es ihm gelang, Quecksilberoxyd (*mercurius praecipitatus per se*) durch Erhitzung im Brennpunkt einer Linse zu zersetzen, nur einen entarteten Stoff in Freiheit setzte, und daß das Gas, welches er mit dem Namen: *dephlogistisirte Luft* bezeichnete, einen Namen, den Lavoisier zur Zeit der Bildung der chemischen Nomenclatur in *Oxygene* oder *Oxygène* verwandelte, nichts anders ist als der hypothetische Sauerstoff der neueren Chemiker, modificirt durch störende Kräfte.

Die zweite Abhandlung wird zum Gegenstand haben das vergleichende Studium des activen Sauerstoffs und des

Ozons, jenes oxydirenden Stoffs, über dessen Natur man ungeachtet der schönen Arbeiten der HH. Schönbein, Marignac und De la Rive, Frémy und E. Becquerel so wenig übereinstimmt.

**XVII. Ueber die Schichtung des elektrischen Lichts;
von Hrn. J. M. Gauguin.**

(*Compt. rend. T. XL. p. 1036.*)

Insgemein wird angenommen, daß das Phänomen der Schichtung des elektrischen Lichts in allen verdünnten Mitteln mit gleichen Charakteren auftrete; allein diese Annahme ist unrichtig, und deshalb ist es nöthig, die Charaktere in jedem gasigen Mittel gesondert zu studiren. Meine Untersuchungen erstreckten sich auf drei Mittel: 1) auf dampffreie Luft, 2) auf Terpenthinöl-Dampf und 3) auf ein Gemisch aus beiden in veränderlichen Verhältnissen. Ich folgte dem Verfahren der HH. Ruhmkorff und Quet. Der inducirte Strom wurde mittelst des gewöhnlichen Ruhmkorff'schen Apparats erhalten und der inducirende Strom mittelst einer kleinen Daniell'schen Batterie, die fast einer aus zwei gewöhnlichen Bunsen'schen Elementen gleich kam. Das Licht wurde in einem gewöhnlichen elektrischen Ei entwickelt, dessen ungefirniste Kugeln zu Anfange eines jeden Versuchs gereinigt worden. Der Druck in dem Ei betrug gewöhnlich 2 bis 3 Millimeter (Quecksilber).

In der Regel nimmt man an, daß das Phänomen der Schichtung selbst in einer von Dämpfen freien Luft auftreten könne. Und in der That, bedient man sich zur Beobachtung des elektrischen Lichts eines Eies, in welches man einmal Terpenthinöl, Alkohol oder irgend eine andere zur Schichtenbildung geeignete Substanz hineingebracht hat, so erhält man dieselbe unendlich oft, selbst nachdem man die Luft im Ei mehrmals erneuert hat. Allein

es scheint mir gewiß, daß diese Schichten immer von den ursprünglich in das Ei gebrachten Substanzen herrühren, denn, um sie verschwinden zu machen, braucht man nur einige Tropfen concentrirter Schwefelsäure auf die Innenwand des Eies zu bringen. Die Charaktere des elektrischen Lichts sind dann folgende: Die negative Kugel und der sie tragende Stiel sind von einer leuchtenden Aureole umhüllt, die aus mehreren, sämmtlich blauen, aber verschieden nancirten Schichten zu bestehen scheint; die positive Kugel und ihr Stiel sind auch umgeben von einer leuchtenden Hülle, aber von einer hellen, rosenfarbigen, sehr dünnen und flockig aussehenden; endlich bemerkt man zwischen den beiden Kugeln eine zusammenhängende, diffuse, rothe Lichtwolke, welche die Gestalt einer Spindel oder vielmehr einer Kerzenflamme hat. Die Basis dieser Art Flamme stützt sich auf die positive Kugel, und ihre Spitze ist gegen die negative gewandt, von der sie durch einen dunklen Zwischenraum getrennt zu seyn scheint.

Untersuchen wir nun den Fall, wo das Licht in einem ausschließlichs von Terpenthinöldampf erfüllten Raum erzeugt wird. Um diesen Fall zu verwirklichen, benetze man die Wände des Eies mit dem Oel und lasse die Luftpumpe eine hinlängliche Zeit wirken. Die negative Aureole bietet dann dieselben Kennzeichen wie in der Luft dar, nur daß die verschiedenen Schichten, aus denen sie besteht, alle von einem bleicheren Farbenton sind. Auf der positiven Kugel ist keine Lichthülle, dagegen bemerkt man zwischen den beiden Kugeln eine sehr ausgedehnte geschichtete Lichtgarbe, die von der negativen Aureole durch einen großen dunklen Zwischenraum getrennt ist. Die allgemeine Form dieser Lichtgarbe ist anfangs die einer Glocke, deren Scheitel sich auf die positive Kugel stützt und deren Oeffnung gegen die negative Kugel gewandt ist; allein nach einiger Zeit ändert sich diese Form und wird dieselbe wie in dem Fall, daß das Ei Luft enthält, nämlich die einer Spindel, deren Spitze gegen die negative Kugel gerichtet ist. Man braucht den Strom nur auf einige Minuten zu unterbrechen,

um momentan wiederum die erstere Form (die einer Glocke) erscheinen zu sehen. Die Schichten sind weifs mit einem Stich ins Gelbe, sehr fein und sehr dicht liegend; sie können mehrere Stunden anhalten.

Ich gehe endlich zu dem Fall über, wo das verdünnte Mittel ein Gemenge von Luft und Terpenthinöldampf ist. Das Ansehen des Lichts ändert sich mit den Verhältnissen des Gemenges; allein es reicht hin, die Resultate für die beiden extremen Fälle, wo einerseits die Luft, und andererseits der Oeldampf in grossem Ueberschufs ist, auseinander zu setzen. Ist die Luft in grossem Ueberschufs vorhanden, so bieten die blaue Aureole des negativen Pols und die rosenfarbene des positiven Pols denselben Anblick dar wie in der dampffreien Luft; allein die Lichtgarbe zeigt eigenthümliche und sehr merkwürdige Charaktere. Sie besteht aus fünf oder sechs unregelmässig gestalteten und lebhaft rothen Schichten, die bisweilen fast ein Centimeter in Dicke halten, aber nur ein sehr vorübergehendes Daseyn besitzen, indem sie nach einigen Minuten ersetzt sind durch jenes wolkige und diffuse Licht, welches die dampffreie Luft charakterisirt. Gewöhnlich ist es hinreichend, den Strom auf einige Minuten zu unterbrechen, um diese dicken rothen und vergänglichen Schichten, von denen oben die Rede war, wieder hervorzurufen. Ist dagegen der Terpenthinöldampf in grossem Ueberschufs vorhanden, so sind die Lichterscheinungen dieselben wie im Fall, wo diesem Dampf keine Luft beigemengt ist; nur sind die Schichten roth oder purpurfarben. Wenn der Strom eine Zeitlang durch das Ei gegangen ist, so verschwindet die rothe Farbe allmählich und statt deren erscheint die bleiche Farbe, welche dem Oeldampf eigen ist. Eine momentane Unterbrechung des Stroms modificirt die allgemeine Gestalt der Garbe, ruft aber die rothe Farbe nicht wieder hervor.

Die beiden zuletzt angeführten Thatsachen erklären sich sehr einfach durch die Thatsache, dafs die rothen Schichten von der Verbrennung des Oeldampfs herrühren. In der That, da die Verbrennung entweder das Oel oder die Luft,

je nachdem anfänglich diese oder jenes in Ueberschufs war, vollständig verschwinden macht, so begreift man von diesem Gesichtspunkt aus, daß die rothen Schichten nach einiger Zeit ersetzt seyn müssen entweder durch das diffuse Licht, welches die dampffreie Luft charakterisirt, oder durch die weissen Schichten, welche dem Oeldampf eigen sind.

Die Hypothese, welche die rothen Schichten von der Verbrennung des Oeldampfs ableitet, findet sich gerechtfertigt durch die Beobachtung gewisser fortschreitender Bewegungen, welche diese Schichten zu erleiden vermögen. Wenn man unter den gewöhnlichen Umständen die Bewegungen der Schichten beobachtet, so erscheint es ungemein schwierig zu entscheiden, was die wahren Bewegungen seyen, welche die beobachteten Erscheinungen hervorbringen. Schaltet man dagegen in die Kette einen kleinen Condensator ein, so wird es möglich gewisse fortschreitende Bewegungen zu erkennen, die dann die Schichten annehmen, besonders wenn das Ei ein Gemenge von Luft und Oeldampf in zweckmäßigen Verhältnissen enthält. Man gelangt nämlich nach einigen Proben dahin, wolkige Schichten zu erhalten, die sich vermöge ihrer Lockerheit, unregelmäßigen Gestalt und unregelmäßigen Vertheilung leicht von einander unterscheiden lassen.

Hat man nun diese eigenthümliche Art von Schichten erlangt, so ist es leicht folgende zwei Thatsachen fest zu stellen: Zunächst, wenn das elektrische Ei mit der Luftpumpe verbunden ist und diese in Thätigkeit gesetzt wird, sieht man die Säule der Schichten sich sehr deutlich senken, jedesmal wenn man auspumpt; läßt man dagegen eine sehr kleine Luftpumpe in das Ei eintreten, so werden die Schichten nicht nur zahlreicher, sondern auch rasch gegen die obere Kugel gedrängt, an welcher sie sich anzuhäufen scheinen.

Diese doppelte Thatsache kann man sogar an den weissen Schichten beobachten; allein die, welche ich nun beschreiben werde, zeigt sich nur bei den rothen Schichten

und ist sogar nur dann recht deutlich, wenn diese Schichten die wolkige und unregelmäßige Form haben, von der ich vorhin sprach. Sie ist folgende:

Wenn man dem Ei, nachdem es von der Luftpumpe getrennt worden, verschiedene Lagen giebt, so findet man, daß in der horizontalen die Schichten sich in zwei entgegengesetzten Richtungen verschieben, wie wenn sie von zwei, von den Elektroden ausgehenden Anziehungs-Kräften sollicitirt würden; steht das Ei aber vertical, so hebt sich fast die Gesammtheit der geschichteten Säule von unten nach oben.

Aus diesen beiden Beobachtungen, die ich hier nicht im Detail discutiren kann, scheint mir klar hervorzugehen, daß die hellen (weißen und rothen) Schichten materiell sind, weil sie dem Saugen der Luftpumpe oder dem Impulse eines Luftstroms nachgeben; zweitens, weil die rothen Schichten in die Höhe steigen, sind sie nothwendigerweise leichter als das umgebende Mittel, und diese spezifische Leichtigkeit ist leicht zu begreifen, wenn die rothen Schichten, wie ich vorhin angenommen, aus einer Verbrennung entspringen. Nach dieser Hypothese besteht der erste Effect der elektrischen Kräfte darin, die gasigen Media materiell in Schichten von verschiedener Natur zu trennen, und darauf bewirkt der Durchgang des Stroms die Entzündung der verbrennlichen Schichten, die nun aus demselben Grunde in die Höhe steigen wie die gewöhnliche Flamme in freier Luft.

XIX. *Annähernde Bestimmung der Brechungs-Exponenten am Glimmer; von W. Haidinger.*

(Mitgetheilt vom Hrn. Verf. aus d. Sitzungsab. d. Wien. Akad. Nov. 1854.)

Man hat keine directe Messung der Brechungs-Exponenten am Glimmer. Bekanntlich hat Sir John Herschel durch die Annahme, daß ein solcher = 1,500 für rothes Licht sey,

bei der Berechnung der isochromatischen Curven im polarisirten Lichte so kleine Differenzen von den Ergebnissen der Messung gefunden, daß man sich seitdem begnügt hat, diesen Werth wenigstens als annähernd genau zu betrachten¹⁾. Als vor etwa zwei Jahren Hr. J. Grailich seine Untersuchungen der verschiedenen Glimmerarten vornahm, konnte auch ich ihm einiges Material dazu liefern. Bei einem der Krystalle aus Nordamerika, der eine raube feste Außenseite, aber einen klaren Kern besaß, äußerte er, daß es ihm vielleicht gelingen dürfte, aus demselben ein Prisma zur directen Erforschung des Brechungs-Verhältnisses zu erhalten. Die Idee einer directen Messung hat mich seitdem nicht verlassen. In der That mußte der Glimmer bei seiner senkrecht auf die Seitenflächen der Prismen doch ziemlich ansehnlichen Härte sich gut zum Schleifen und Poliren eignen, wenn es nur gelänge, die Trennung der Blättchen parallel der Theilbarkeit zu verhindern. Der erste Versuch, den ich anstellte, gelang so gut, daß ich nicht säumen will ihn bekannt zu machen. Ich nahm eine dicke Tafel von brasilianischem Glimmer, Axenwinkel in Luft etwa 98° Grailich, legte auf beide Flächen dreiseitige Platten von Eisenblech, presste sie mit einer Schraubenzwinge zusammen, und sägte ein Stück der Platte ab. So wurde sie dem Steinschneider Hrn. Klement übergeben, mit dem Auftrage, so gut es ginge für den ersten Versuch, den Blechplatten entsprechend, ein dreiseitiges Prisma von Glimmer zu schleifen und zu poliren. Hr. Klement ersetzte das Blech durch Glas, kittete zwei Spiegelglasplatten von der Dicke von zwei Linien auf die nahe eine Linie dicke Glimmerplatte, legte die Schraubenzwingen wieder an, und lieferte bald das verlangte Glimmerprisma. Ich klebte nun noch, mit Canadabalsam in Aether gelöst, vollkommen schön geschliffene dünne Spiegelglasplatten auf die Seiten, so daß jede Platte zu beiden Seiten über das Mittelstück von Glimmer hinausreichte, und hatte nun ein so *klares brechendes Prisma von Glimmer* von sieben Linien Seite, als man es nur immer wünschen kann. Bei einer Dicke von einer Linie ist das in der Richtung der Axe polarisirte Bild der dichroskopischen Loupe bereits voll-

1) Herschel; Vom Licht, übersetzt von Schmidt, S. 494. — Grailich's Untersuchungen über den ein- und zweiaxigen Glimmer. Sitzungsberichte der kaiserlichen Akademie der Wissenschaften 1854, Bd. 12, S. 80.

ständig absorbirt; das senkrecht auf der Axe polarisirte ist für die ganze Dicke noch klar, wenn auch schon von dunkel-leberbrauner Farbe. Ein heller Punkt, die Sonne oder Kerzenlicht, zeigte an der dünnsten Kante deutlich zwei Bilder, wovon das in der Richtung der Axe polarisirte, auch das stärker gebrochene, und zugleich dem Babinet'schen Gesetze entsprechend, das stärker absorbirte war.

Dieser Glimmer ist daher auch nach der Natur der Brechung negativ. Man hatte bei der gleichen Stellung des Glimmerprismas mit dem einschließenden Spiegelglase auch noch das von dem letzteren herrührende noch weniger gebrochene prismatische Bild einer Kerzenflamme.

Ich fand durch Messung an einer der Kanten des Prismas die brechende Kante $\psi = 59^\circ 58'$, den Minimumwinkel der Abweichung φ für:

das Glas	den extraordinären Strahl	den ordinären Strahl
$20^\circ 56'$	$22^\circ 14'$	$23^\circ 44'$

und daraus nach der Formel $\mu = \frac{\sin(\frac{1}{2}\psi + \varphi)}{\sin \frac{1}{2}\psi}$ die drei zugehörigen Brechungs-Exponenten der Reihe nach
 $= 1,553 \quad 1,581 \quad 1,613.$

Beide diese höheren Exponenten geben in Herschel's Tabelle noch genauer übereinstimmende Zahlen als selbst der von ihm versuchte Exponent von 1,500. Es wird indessen genügen, dieß für einen der Werthe nachzuweisen, und zwar der Einfachheit wegen für das erste Minimum vom Pole weggerechnet, wo also der Zeiger $n=1$ ist. Für dieses fand Herschel den Einfallswinkel $= 30^\circ 34' 40''$, die Entfernung von den beiden Polen ϑ und $\vartheta' = 2^\circ 41' 30''$ und $42^\circ 20' 30''$. Die Tabelle enthält nun eine Größe h

$= \frac{t}{n \cdot \cos \varphi} \sin \vartheta \cdot \vartheta'$ aus den vorigen Daten und dem Brechungswinkel, der aus dem Verhältnisse 1,500 folgt, berechnet, und den Ueberschufs über den mittleren Werth sämtlicher Werthe für h durch vier Maxima und Minima. Es ist nun für den

Exponenten	der Brechungswinkel φ	h	Ueberschufs
1,500	$19^\circ 49' 30''$	0,033622	+ 0,000475
1,581	18 46	0,033405	+ 0,000217
1,613	18 26	0,033330	+ 0,000142

Eigentlich hätte wohl auch der Mittelwerth aus allen Phasen bestimmt werden sollen, aber es schien mir hinlänglich hier darauf aufmerksam zu machen, wie klein die Aenderungen in den abgeleiteten Erscheinungen des Durch-

messers der isochromatischen Curven sind, im Vergleich mit den Ergebnissen der directen Messungen. Es bleibt daher auch immer wünschenswerth sich die letzteren zu verschaffen.

Von den beiden oben gefundenen Exponenten ist indessen nur der kleinere 1,581 ein Gränzwert, der senkrecht auf der Axe des dreiseitigen Prismas und der Hauptaxe des Glimmers überhaupt polarisirt ist. Es fehlte bei den anderen die Orientirung. Allerdings ist das dreiseitige Prisma so geschnitten, daß eine der Seiten der Ebene der Axe parallel ist. War die gemessene die dieser Ebene gegenüber liegende Kante, so ist auch 1,615 ein Gränzwert, und gehört, da er in der Ebene der Axen polarisirt ist, zu der mittleren Elasticitäts-Axe. Aus der bekannten

Formel $\tan A = \pm \sqrt{\frac{b^2 - c^2}{a^2 - b^2}}$, wo A der innere Winkel jeder der optischen Axen mit der Mittellinie, a , b und c aber die Geschwindigkeiten des Lichtes im Krystall nach den drei Elasticitäts-Axen, folgt die umgekehrte, $\alpha = \sqrt{\frac{\beta^2 \gamma^2 \tan^2 A^2}{(1 + \tan^2 A^2) \gamma^2 - \beta^2}}$, wo α , β und γ die den Geschwindigkeiten entsprechenden Brechungs-Exponenten, also $\alpha = \frac{1}{a}$,

$\beta = \frac{1}{b}$, $\gamma = \frac{1}{c}$ sind. Den von Hrn. Graulich angegebenen Axenwinkel in Luft $= 68^\circ$ zum Grunde gelegt, würde der Exponent der stärksten Brechung $= 1,930$ folgen. Wenn aber die gemessene Kante eine derjenigen Kanten war, welche an die Ebene der Abweichung anschließen, so ist 1,613 kein Gränzwert, sondern der mittlere Werth, ist zwar immer größer als 1,581, doch kleiner als 1,613, und der dritte größer, aber nicht so hoch, als unter der vorigen Voraussetzung. Doch muß ich die genauere Nachweisung späteren Forschungen überlassen, die indessen nun doch wohl als vorbereitet gelten können. Auch der Exponent des Tafelglases könnte noch genauer bestimmt werden. Jedenfalls giebt die gleichzeitige Erscheinung der drei Spectra, desjenigen durch das Glas, und in ihrer Ordnung des extraordinären und des der Lage der ordinären analogen am Glimmer sehr deutliche und anziehende Vergleichungspunkte.